

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-214209

[ST.10/C]:

[JP2002-214209]

出 願 人

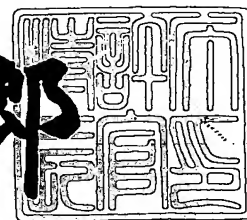
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 5月20日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3037546

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03855

【提出日】 平成14年 7月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 吉岡 康弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 大屋 豊尚

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料

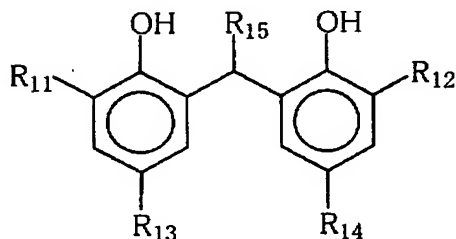
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、熱現像のための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該熱現像のための還元剤として熱現像時に色素を形成しない還元剤の少なくとも 1 種と色素を形成する還元剤の少なくとも 1 種を含有し、かつ該色素を形成する還元剤が該色素を形成しない還元剤よりも高活性であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 該色素を形成しない還元剤が下記一般式 (R 1) で表される化合物であり、該色素を形成する還元剤が下記一般式 (R 2) で表される化合物であることを特徴とする熱現像感光材料。

一般式 (R 1)

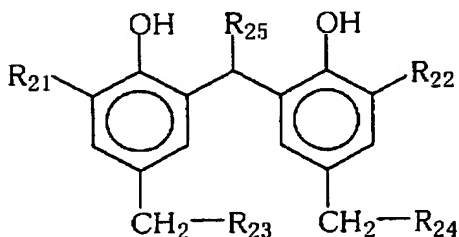
【化 1】



(式中、R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>はそれぞれ独立に 2 級または 3 級のアシル基を表し、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>はそれぞれ独立に炭素数 2 以上のアシル基を表し、R<sub>15</sub>はアシル基を表す。)

一般式 (R 2)

【化 2】





(式中、 $R_{21}$ および $R_{22}$ は2級または3級のアルキル基を表し、 $R_{23}$ および $R_{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表す。 $R_{25}$ は、水素原子、またはアルキル基を表す。)

【請求項3】 一般式(R2)で表される還元剤が全還元剤に対して40モル%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の熱現像感光材料。

【請求項4】 さらに現像促進剤を含有することを特徴とする請求項1ないし4に記載の熱現像感光材料。

【請求項5】 該現像促進剤が下記一般式(A-1)または/および(A-2)で表される化合物であることを特徴とする請求項4に記載の熱現像感光材料。

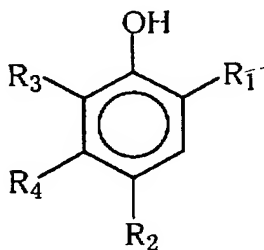
一般式(A-1)



(式中、Q1は炭素原子で $-NHNH-Q2$ と結合する芳香族基、またはヘテロ環基を表し、Q2はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す。)

一般式(A-2)

【化3】



(式中、 $R_1$ はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表し、 $R_2$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。 $R_3$ および $R_4$ はベンゼン環に置換可能な基を表し、互いに連結して縮合環を形成してもよい。)

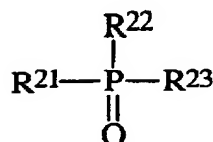
【請求項6】 さらに水素結合性化合物を含有することを特徴とする請求項

1 ないし 5 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 7】 該水素結合性化合物が下記一般式 (D) で表される化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載の熱現像感光材料。

一般式 (D)

【化 4】



(式中、 $\text{R}^{21}$  ないし  $\text{R}^{23}$  は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表す。)

【請求項 8】 下記一般式 (H) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 7 に記載の熱現像感光材料。

一般式 (H)



(式中、Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Y は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、 $\text{Z}_1$  および  $\text{Z}_2$  はハロゲン原子を表し、X は水素原子または電子求引性基を表す。)

【請求項 9】 全塗布銀量が  $1.9 \text{ g/m}^2$  以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 10】 熱現像時間が 16 秒以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関するもので、特に熱現像温度や熱現像時間の変動に対して色調の変化が小さく、安定した仕上がりを与える改良された熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

## 【従来の技術】

近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

## 【0003】

一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

## 【0004】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許 3 1 5 2 9 0 4 号、同 3 4 5 7 0 7 5 号の各明細書および B. シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 2 頁、1 9 9 6 年) に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒 (例、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩 (例、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温 (例えば 8 0 °C 以上) に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。

米国特許2910377号、特公昭43-4924号をはじめとする多くの文献に開示され、そして熱現像感光材料による医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャーFM-DP Lが発売された。

## 【 0 0 0 5 】

有機銀塩を利用した熱画像形成システムの製造においては、溶剤塗布により製造する方法と、主バインダーとしてポリマー微粒子を水分散として含有する塗布液を塗布・乾燥して製造する方法がある。後者の方法は溶剤の回収等の工程が不要なため製造設備が簡単であり、かつ大量生産に有利である。

## 【 0 0 0 6 】

熱現像感光材料では熱現像によって生じる現像銀粒子で画像を形成しているが、現像銀はその形態や表面状態により色調が変化することが知られている。医療分野での診断画像ではその診断能力の高さから冷黒調すなわち青みの銀画像が好まれる傾向があり、銀色調を制御するのに様々な検討がされてきた。例えば、特開2000-241927号には感材中のアンモニウムイオンとナトリウムイオンの含有量を調整することで銀色調を制御する方法が記載されている。この方法である程度の色調コントロールが可能となるが、ナトリウムイオンの比率を増やして黄色みにしようとすると同時にシアンみが減少してしまい、色調を自由にコントロールするには限界があった。また、感度、最大画像濃度等の写真性能も同時に影響を受けてしまい、実用上の適用範囲は限られていた。

## 【 0 0 0 7 】

また、還元剤の種類を選択することで画像の色調を制御する方法が特開2001-188314号に記載されている。さらに、ヒンダードフェノール系の化合物を併用することで画像の色調を制御する方法が特開2002-169249号に記載されている。これらの方法を利用すれば確かに画像色調を好ましい色調に制御することができ、かつ前記のナトリウムイオンとアンモニウムイオンによる調整も組み合わせればその制御範囲は格段に広げられ実用的な価値の高い技術であると言える。

## 【 0 0 0 8 】

しかし、これらの方法で調整した色調は、一定の現像条件では所望の好ましい色調を与えるが、現像条件が変動したとき、即ち、現像温度や現像時間が変動し

た時に、色調が変化し、好ましい範囲から逸脱するという問題があることが判明した。現像温度や時間は熱現像機で管理されているとは言うもののある程度の変動、バラツキは禁じ得ず、市場での仕上がり色調のバラツキの原因となっている可能性が高い。また、熱現像機に対しても厳しいスペックが要求されコスト的な負荷が大きくなると言う問題があった。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の第一の目的は、熱現像感材の仕上がり画像の色調を安定にコントロールする方法を提供することにある。本発明の第二の目的は画像色調が熱現像温度や熱現像時間の変動によっても変化しにくく、常に安定した仕上がりを可能にする熱現像感光材料を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

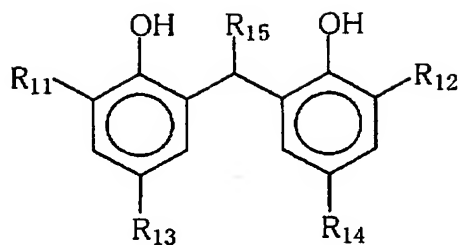
本発明の目的は、以下の熱現像感光材料によって達成された。

- 1) 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、熱現像のための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該熱現像のための還元剤として熱現像時に色素を形成しない還元剤の少なくとも1種と色素を形成する還元剤の少なくとも1種を含有し、かつ該色素を形成する還元剤が該色素を形成しない還元剤よりも高活性であることを特徴とする熱現像感光材料。
- 2) 該色素を形成しない還元剤が下記一般式 (R 1) で表される化合物であり、該色素を形成する還元剤が下記一般式 (R 2) で表される化合物であることを特徴とする熱現像感光材料。

一般式 (R 1)

【 0 0 1 1 】

【化 5】



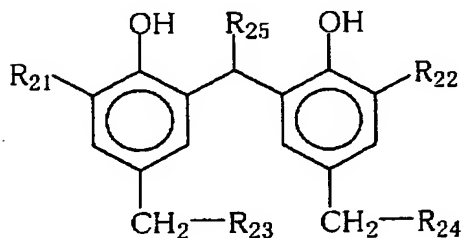
【 0 0 1 2】

(式中、 $R_{11}$  および  $R_{12}$  はそれぞれ独立に 2 級または 3 級のアルキル基を表し、 $R_{13}$  および  $R_{14}$  はそれぞれ独立に炭素数 2 以上のアルキル基を表し、 $R_{15}$  はアルキル基を表す。)

一般式 (R 2)

【 0 0 1 3】

【化 6】

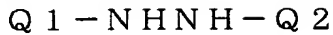


【 0 0 1 4】

(式中、 $R_{21}$  および  $R_{22}$  は 2 級または 3 級のアルキル基を表し、 $R_{23}$  および  $R_{24}$  はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表す。 $R_{25}$  は、水素原子、またはアルキル基を表す。)

- 3) 一般式 (R 2) で表される還元剤が全還元剤に対して 4 0 モル % 以下であることを特徴とする特許請求項 1 または 2 に記載の熱現像感光材料。
- 4) さらに現像促進剤を含有することを特徴とする特許請求項 1 ないし 4 に記載の熱現像感光材料。
- 5) 該現像促進剤が下記一般式 (A - 1) または / および (A - 2) で表される化合物であることを特徴とする特許請求項 4 に記載の熱現像感光材料。

一般式 (A-1)

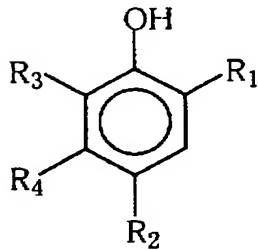


(式中、Q1は炭素原子で-NHNH-Q2と結合する芳香族基、またはヘテロ環基を表し、Q2はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す。)

一般式 (A-2)

【0015】

【化7】



【0016】

(式中、R<sub>1</sub>はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリアルコキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はベンゼン環に置換可能な基を表し、互いに連結して縮合環を形成してもよい。)

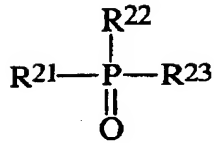
6) さらに水素結合性化合物を含有することを特徴とする特許請求項1ないし5に記載の熱現像感光材料。

7) 該水素結合性化合物が下記一般式(D)で表される化合物であることを特徴とする特許請求項6に記載の熱現像感光材料。

一般式 (D)

【0017】

【化 8】

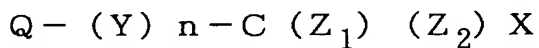


【0 0 1 8】

(式中、 $\text{R}^{21}$ ないし $\text{R}^{23}$ は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表す。)

8) 下記一般式 (H) で表される化合物を含有することを特徴とする特許請求項 1 ないし 7 に記載の熱現像感光材料。

一般式 (H)



(式中、Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Y は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、 $\text{Z}_1$  および  $\text{Z}_2$  はハロゲン原子を表し、X は水素原子または電子吸引性基を表す。)

9) 全塗布銀量が  $1.9 \text{ g/m}^2$  以下であることを特徴とする特許請求項 1 ないし 8 に記載の熱現像感光材料。

10) 熱現像時間が 16 秒以下であることを特徴とする特許請求項 1 ないし 8 に記載の熱現像感光材料。

【0 0 1 9】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

(還元剤の説明)

本発明者らは、本発明の目的を達成すべく鋭意検討を行った。その結果、下記の一般式 (R 1) で表される還元剤が感材中で着色成分を与えないのに対し、下記の一般式 (R 2) で表される化合物が黄色に着色した色素生成物を生成することを見出し、この一般式 (R 1) の還元剤と一般式 (R 2) の還元剤を組み合わせ使用することで画像色調を制御することが可能であることを見出した。また、より活性の低い一般式 (R 1) の還元剤に対してより活性の高い一般式 (R



2) の還元剤を選択し組み合わせて使用することで、現像温度、現像時間に対する色調の変動を著しく低減できることを見出したものである。

さらに、このようにして形成させた画像は経時での光や熱に対する色調変化が著しく低減されるという驚くべき効果を有していることも分かった。

【 0 0 2 0 】

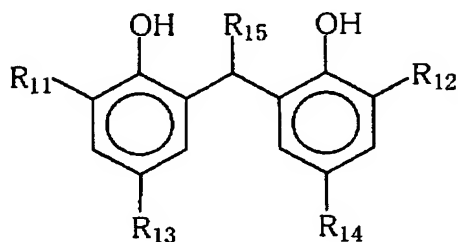
(一般式 (R 1) で表される還元剤)

まず、本発明の一般式 (R 1) で表される還元剤について詳しく説明する。

一般式 (R 1)

【 0 0 2 1 】

【化 9】



【 0 0 2 2 】

一般式 (R 1) において、 $R_{11}$  および  $R_{12}$  はそれぞれ独立に 2 級または 3 級のアルキル基を表し、 $R_{13}$  および  $R_{14}$  はそれぞれ独立に炭素数 2 以上のアルキル基を表し、 $R_{15}$  はアルキル基を表す。

【 0 0 2 3 】

$R_{11}$  および  $R_{12}$  は好ましくは炭素数が 3 ～ 20 の 2 級または 3 級のアルキル基であり置換基を有していてもよい。アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ウレイド基、ウレタン基、ハロゲン原子等があげられる。

【 0 0 2 4 】

$R_{13}$  および  $R_{14}$  は好ましくは炭素数 2 ～ 20 のアルキル基であり、 $R_{11}$  と同様の置換基を有していてもよい。

$R_{15}$ は好ましくは炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基であり、 $R_{11}$ と同様の置換基を有していてもよい。

【 0 0 2 5 】

$R_{11}$ および $R_{12}$ としてより好ましくは炭素数 3 ～ 1 5 の 2 級または 3 級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 $R_{11}$ および $R_{12}$ としてさらに好ましくは炭素数 4 ～ 1 2 の 3 級アルキル基で、その中でも*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基がより好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

【 0 0 2 6 】

$R_{13}$ および $R_{14}$ としてより好ましくは炭素数 2 ～ 1 5 のアルキル基であり、具体的にはエチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ベンジル基、メトキエチル基、メトキシブチル基、*N*，*N*-ジメチルアミノエチル基などがあげられる。より好ましくはエチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。特に好ましいのはエチル基およびプロピル基で、エチル基が最も好ましい。

【 0 0 2 7 】

$R_{15}$ としてより好ましくは炭素数 1 ～ 1 5 のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2，4，4-トリメチルペンチル基、メトキシメチル基、メトキシプロピル基、ブトキシエチル基、2-アセチルアミノエチル基、2-フェニルチオエチル基、2-ドデシルチオエチル基などがあげられる。より好ましくは炭素数 1 ～ 5 のアルキル基で、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基が挙げられ、その中でもメチル基、エチル基、プロピル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明の一般式 ( R 1 ) で表される化合物は熱現像時に黄色の色素を形成しな

い化合物である。以下に本発明の一般式 (R1) で表される本発明の還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

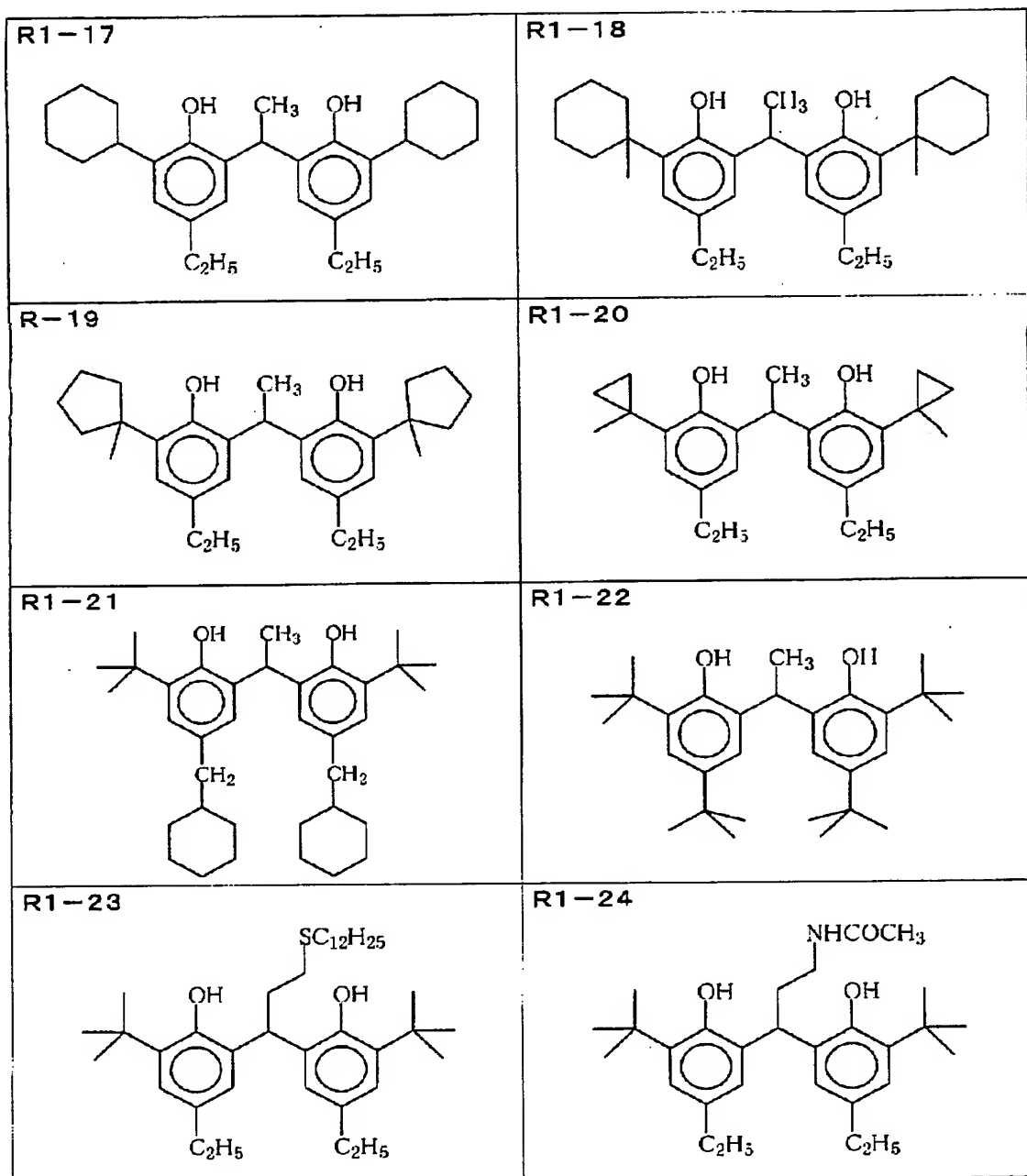
【0029】

【化10】

化合物	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>	R <sub>14</sub>	R <sub>15</sub>
R1-1	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
R1-2	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R1-3	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
R1-4	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
R1-5	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
R1-6	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
R1-7	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
R1-8	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
R1-9	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
R1-10	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
R1-11	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
R1-12	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
R1-13	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
R1-14	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
R1-15	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R1-16	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>

【0030】

【化 11】



【0031】

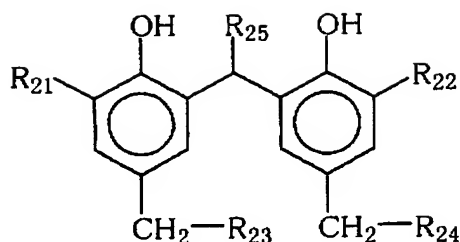
(一般式 (R 2) で表される還元剤)

次に、本発明の一般式 (R 2) で表される還元剤について詳しく説明する。

一般式 (R 2)

【0032】

## 【化 1 2】



## 【0 0 3 3】

一般式 (R 2) において、 $R_{21}$  および  $R_{22}$  はそれぞれ独立に 2 級または 3 級のアルキル基を表し、 $R_{23}$  および  $R_{24}$  はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表す。、 $R_{25}$  はアルキル基を表す。

## 【0 0 3 4】

$R_{21}$  および  $R_{22}$  は好ましくは炭素数が 3 ～ 2 0 の 2 級または 3 級のアルキル基であり置換基を有していてもよい。アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ウレイド基、ウレタン基、ハロゲン原子等があげられる。

## 【0 0 3 5】

$R_{23}$  および  $R_{24}$  は好ましくは水素原子、炭素数 2 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 2 0 のアリールオキシ基、炭素数 2 ～ 2 0 のアルキルアミノ基、炭素数 6 ～ 2 0 のアニリノ基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキルチオ基、炭素数 6 ～ 2 0 のアリールチオ基、炭素数 1 ～ 2 0 のアシルオキシ基または炭素数 3 ～ 2 0 のヘテロ環基であり、 $R_{21}$  と同様の置換基を有していてもよい。

$R_{25}$  は好ましくは水素原子または炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基であり、 $R_{21}$  と同様の置換基を有していてもよい。

## 【0 0 3 6】

$R_{21}$  および  $R_{22}$  としてより好ましくは炭素数 3 ～ 1 5 の 2 級または 3 級のアル

キル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 $R_{21}$ および $R_{22}$ としてさらに好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でも*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基がより好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

## 【 0 0 3 7 】

$R_{23}$ および $R_{24}$ としてより好ましくは水素原子炭素数1～15のアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基またはアミノ基であり、具体的には水素原子、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、メトキシエトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、フェノキシ基、N，N-ジメチルアミノ基、N，N-ジブチルアミノ基、N-メチルアニリノ基、ピペリジニル基などがあげられる。より好ましくは水素原子、メトキシ基、N，N-ジメチルアミノ基であり、水素原子が最も好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

$R_{25}$ としてより好ましくは水素原子または炭素数1～15のアルキル基であり、具体的には水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2，4，4-トリメチルペンチル基、メトキシメチル基、メトキシプロピル基、ブトキシエチル基、2-アセチルアミノエチル基、2-フェニルチオエチル基、2-ドデシルチオエチル基などがあげられる。より好ましくは水素原子または炭素数1～5のアルキル基で、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基が挙げられ、その中でも水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましく、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

本発明の一般式（R 2）で表される化合物は構造により多少の差はあるが、熱現像時に黄色の色素を形成する化合物である。以下に本発明の一般式（R 2）で表される本発明の還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

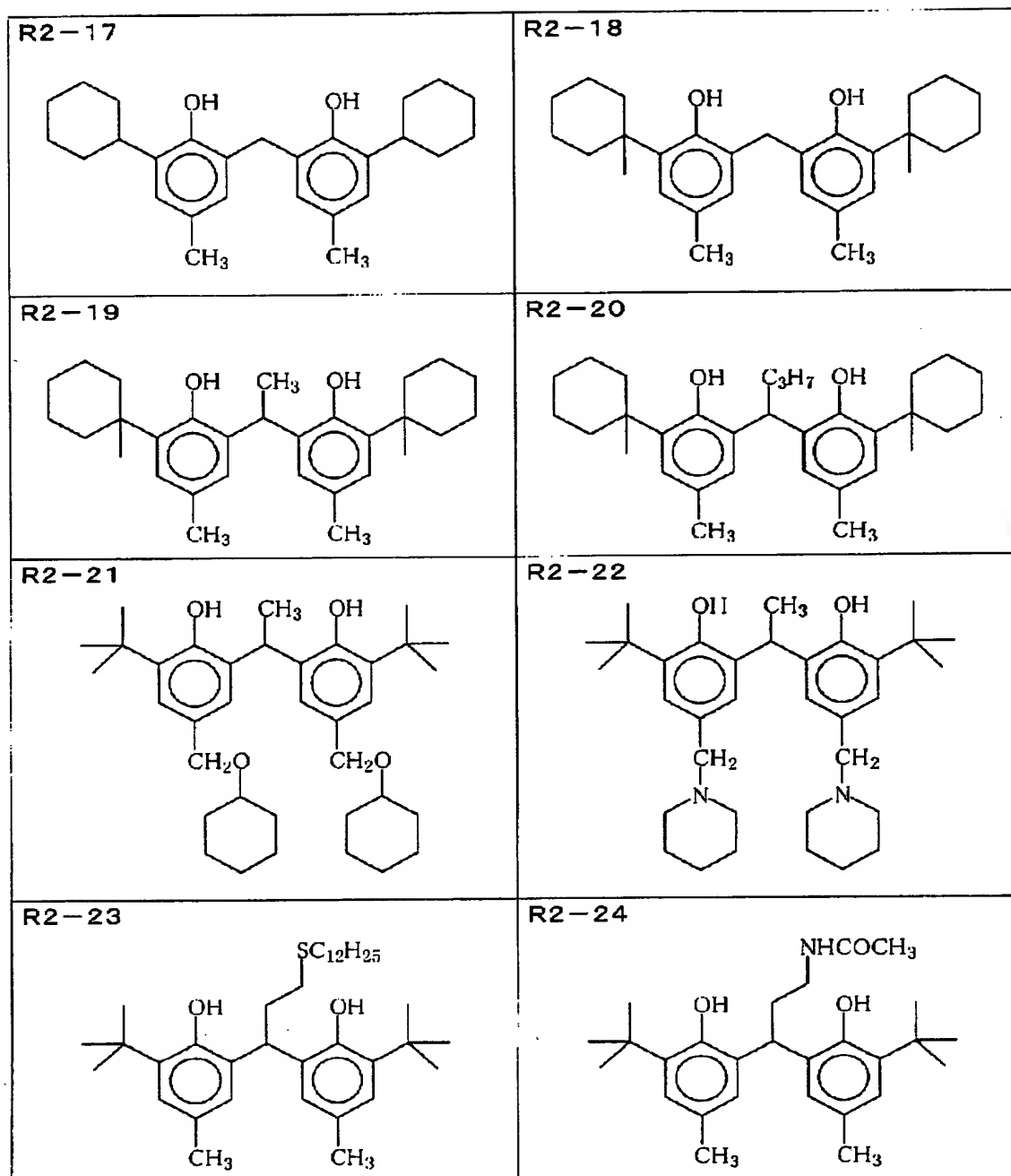
【0040】

【化13】

化合物	R <sub>21</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>23</sub>	R <sub>24</sub>	R <sub>25</sub>
R2-1	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H
R2-2	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>
R2-3	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R2-4	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
R2-5	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
R2-6	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OH	OH	H
R2-7	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OH	OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R2-8	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H
R2-9	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
R2-10	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
R2-11	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H
R2-12	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
R2-13	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
R2-14	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SC <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	SC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H
R2-15	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
R2-16	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>

【0041】

【化 1 4】



【 0 0 4 2】

上記以外の本発明の好ましい還元剤の例は特開2001-188314号、同2001-209145号、同2001-350235号、同2002-156727号に記載された化合物のうち本発明の定義に当てはまる化合物である。

本発明において一般式（R 1）および（R 2）の還元剤の総添加量は0.1～3.0



$\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2\sim 1.5\text{ g}/\text{m}^2$ で、さらに好ましくは $0.3\sim 1.0\text{ g}/\text{m}^2$ である。画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、より好ましくは8～30モル%であり、10～20モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

本発明の還元剤(R1)は本発明の還元剤(R2)に対してモル量でより多く使うことが好ましい。より好ましくはトータルの還元剤モル量に対して還元剤(R2)が5～40モル%の範囲で、さらに好ましくは10～30モル%の範囲である。

#### 【0043】

本発明の還元剤の現像活性の相対関係は本発明の還元剤を使用しようとする構成において、本発明の還元剤を単独で使用したときの感度の相対関係から評価することができる。本発明においては、一般式(R2)で表される還元剤Aが一般式(R1)で表される還元剤Bに対して濃度1.5を与える露光量Eの対数値( $-\text{Log } E$ )が0.02以上大きければ還元剤Aは還元剤Bより現像活性が高いと判断できる。本発明においては一般式(R2)の還元剤が一般式(R1)の還元剤より感度の相対値で0.03以上大きいことが好ましく、より好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.08以上大きいことである。相対感度の差が大きいほど一般式(R2)の化合物の使用比率は少なくともよく、相対感度差が0.05以上では一般式(R2)の還元剤の比率は30モル%以下が好ましく、相対感度差が0.10以上では一般式(R2)の還元剤の比率は20モル%以下が好ましい。

#### 【0044】

本発明の還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

## 【 0 0 4 5 】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。上記ミル類では分散媒体としてジルコニア等のビーズが使われるのが普通であり、これらのビーズから溶出するZr等が分散物中に混入することがある。分散条件にもよるが通常は1ppm～1000ppmの範囲である。感材中のZrの含有量が銀1g当たり0.5mg以下であれば実用上差し支えない。

水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることが好ましい。

本発明において還元剤は固体分散物として使用することが好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

本発明においては、上記の2種の還元剤の他に従来知られている有機銀塩のための還元剤を併用しても良い。これらの還元剤の例は、特開平11-65021号の段落番号0043～0045や、欧州特許公開第803764A1号の7ページ34行～18ページ12行に記載されている。特にフェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するヒンダードフェノール系還元剤、あるいはビスフェノール系還元剤を併用するのが好ましい。

## 【 0 0 4 7 】

（有機銀塩の説明）

## 1) 組成

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀イオン供給体として機能し、銀画像を形成せしめる銀塩である。有機銀塩は還元剤により還元されうる銀イオンを供給できる任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落

番号 0 0 4 8 ~ 0 0 4 9、欧州特許公開第 0803764A1 号の第 1 8 ページ第 2 4 行 ~ 第 1 9 ページ第 3 7 行、欧州特許公開第 0962812A1 号、特開平 11-349591 号、特開 2000-7683 号、同 2000-72711 号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が 10 ~ 30、好ましくは 15 ~ 28 の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。脂肪酸銀塩の好ましい例としては、リグノセリン酸、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、エルカ酸銀およびこれらの混合物などを含む。本発明においては、これら脂肪酸銀の中でも、ベヘン酸銀含有率が好ましくは 5 0 モル%以上 1 0 0 モル%以下、より好ましくは 8 5 モル%以上 1 0 0 モル%以下、さらに好ましくは 9 5 モル%以上 1 0 0 モル%以下の脂肪酸銀を用いることが好ましい。更に、エルカ酸含有率が 2 モル%以下、より好ましくは 1 モル%以下、更に好ましくは 0. 1 モル%以下の脂肪酸銀を用いることが好ましい。

## 【 0 0 4 8 】

また、ステアリン酸銀含有率が 1 モル%以下であることが好ましい。前記ステアリン酸含有率を 1 モル%以下とすることにより、 $D_{min}$  が低く、高感度で画像保存性に優れた有機酸の銀塩が得られる。前記ステアリン酸含有率としては、0. 5 モル%以下が好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。

## 【 0 0 4 9 】

さらに、有機酸の銀塩としてアラキジン酸銀を含む場合は、アラキジン酸銀含有率が 6 モル%以下であることが、低い  $D_{min}$  を得ること及び画像保存性の優れた有機酸の銀塩を得る点で好ましく、3 モル%以下であることが更に好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

## 2) 形状

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状いずれでもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。また、長軸と単軸の長さの比が 5 以下の短針状、直方体、立方体またはジャガイモ状の不定形粒子も好ましく用いられる。これらの有機銀粒子は長軸と単軸の長さの比が 5 以上の長針状粒

子に比べて熱現像時のカブリが少ないという特徴を有している。特に、長軸と単軸の比が3以下の粒子は塗布膜の機械的安定性が向上し好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から  $a$ 、 $b$ 、 $c$  とした ( $c$  は  $b$  と同じであってもよい。) とき、短い方の数値  $a$ 、 $b$  で計算し、次のようにして  $x$  を求める。

$$x = b / a$$

【0051】

このようにして200個程度の粒子について  $x$  を求め、その平均値  $x$  (平均) としたとき、 $x$  (平均)  $\geq 1.5$  の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは  $30 \geq x$  (平均)  $\geq 1.5$ 、より好ましくは  $15 \geq x$  (平均)  $\geq 1.5$  である。因みに針状とは  $1 \leq x$  (平均)  $< 1.5$  である。

【0052】

りん片状粒子において、 $a$  は  $b$  と  $c$  を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 $a$  の平均は  $0.01 \mu m$  以上  $0.3 \mu m$  以下が好ましく  $0.1 \mu m$  以上  $0.23 \mu m$  以下がより好ましい。 $c / b$  の平均は1以上9以下であることが好ましく、より好ましくは1以上6以下、さらに好ましくは1以上4以下、最も好ましくは1以上3以下である。

【0053】

前記球相当直径を  $0.05 \mu m$  以上  $1 \mu m$  以下とすることにより、感光材料中で凝集を起こしにくく、画像保存性が良好となる。前記球相当直径としては、 $0.1 \mu m$  以上  $1 \mu m$  以下が好ましい。本発明において、球相当直径の測定方法は、電子顕微鏡を用いて直接サンプルを撮影し、その後、ネガを画像処理することによって求められる。

前記りん片状粒子において、粒子の球相当直径  $/ a$  をアスペクト比と定義する。りん片状粒子のアスペクト比としては、感光材料中で凝集を起こしにくく、画像保存性が良好となる観点から、 $1.1$  以上  $30$  以下であることが好ましく、 $1.1$  以上  $15$  以下がより好ましい。

【0054】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【 0 0 5 5 】

### 3) 調製

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、同2001-163889号、同2001-163890号、同2001-163827号、同2001-33907号、同2001-188313号、同2001-83652号、同2002-6442、同2002-49117号、同2002-31870号、同2002-107868号等を参考にすることができる。

【 0 0 5 6 】

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明では、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1 molに対し1 mol%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1 mol%以下であり、さらに好ましいのは積極的な感光性銀塩の添加を行わないものである。

【 0 0 5 7 】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1~30モル%の範囲が好ましく、

更に2～20モル%、特に3～15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

#### 【 0 0 5 8 】

##### 4) 添加量

本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、ハロゲン化銀も含めた全塗布銀量として $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ である。特に、画像保存性を向上させるためには、全塗布銀量が $1.8 \text{ g/m}^2$ 以下、より好ましくは $1.6 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。本発明の好ましい還元剤を使用すれば、このような低銀量においても十分な画像濃度を得ることが可能である。

#### 【 0 0 5 9 】

##### (現像促進剤の説明)

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号明細書や特開2000-330234号明細書等に記載の一般式(A)で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開平2001-92075記載の一般式(II)で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号明細書や特開平11-15116号明細書等に記載の一般式(I)、特開2002-156727号の一般式(D)や特願2001-074278号明細書に記載の一般式(1)で表されるヒドラジン系の化合物、特開2001-264929号明細書に記載されている一般式(2)で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10モル%の範囲で、より好ましくは1～5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特開2002-156727号明細書に記載の一般式(D)で表されるヒドラジン系の化合物および特開2001-264929号明細

書に記載されている一般式（２）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物がより好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

本発明の特に好ましい現像促進剤は下記一般式（A-1）および（A-2）で表される化合物である。

一般式（A-1）



（式中、Q1は炭素原子で-NHNH-Q2と結合する芳香族基、またはヘテロ環基を表し、Q2はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す。）

## 【 0 0 6 1 】

一般式（A-1）において、Q1で表される芳香族基またはヘテロ環基としては5～7員の不飽和環が好ましい。好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフエン環などが好ましく、さらにこれらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

これらの環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、およびアシル基を挙げることができる。これらの置換

基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有してもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、およびアシルオキシ基を挙げることができる。

## 【 0 0 6 3 】

Q2で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数 1 ～ 5 0、より好ましくは炭素数 6 ～ 4 0 のカルバモイル基であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-sec-ブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-tert-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)カルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-{3-(2,4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル}カルバモイル、N-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-(4-ドデシルオキシフェニル)カルバモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)カルバモイル、N-ナフチルカルバモイル、N-3-ピリジルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

## 【 0 0 6 4 】

Q2で表されるアシル基は、好ましくは炭素数 1 ～ 5 0、より好ましくは炭素数 6 ～ 4 0 のアシル基であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。Q2で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数 2 ～ 5 0、より好ましくは炭素数 6 ～ 4 0 のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられ



る。

# 【 0 0 6 5 】

Q2で表されるアリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数7～50、より好ましくは炭素数7～40のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。Q2で表されるスルホニル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-ヘキサデシルスルホニル、3-ドデシルオキシプロピルスルホニル、2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルスルホニル、4-ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

# 【 0 0 6 6 】

Q2で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数0～50、より好ましくは炭素数6～40のスルファモイル基で、例えば、無置換スルファモイル、N-エチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル、N-デシルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N-{3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル}スルファモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)スルファモイル、N-(2-テトラデシルオキシフェニル)スルファモイルが挙げられる。Q2で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記のQ1で表される5～7員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なってもよい。

# 【 0 0 6 7 】

次に、式(A-1)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。Q1としては5～6員の不飽和環が好ましく、ベンゼン環、ピリミジン環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、およびこれらの環がベンゼン環もしくは

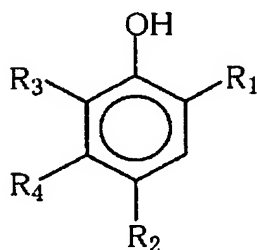
は不飽和ヘテロ環と縮合した環が更に好ましい。また、Q2はカルバモイル基が好ましく、特に窒素原子上に水素原子を有するカルバモイル基が好ましい。

【0068】

一般式 (A-2)

【0069】

【化15】



【0070】

一般式 (A-2) において  $R_1$  はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表す。 $R_2$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。 $R_3$ 、 $R_4$  はそれぞれ一般式 (A-1) の置換基例で挙げたベンゼン環に置換可能な基を表す。 $R_3$  と  $R_4$  は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

$R_1$  は好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基など)、アシルアミノ基 (例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基、4-シアノフェニルウレイド基など)、カルバモイル基 (n-ブチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、2-クロロフェニルカルバモイル基、2, 4-ジクロロフェニルカルバモイル基など) でアシルアミノ基 (ウレイド基、ウレタン基を含む) がより好ましい。

$R_2$  は好ましくはハロゲン原子 (より好ましくは塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-デシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基など)、アリールオキシ基 (フェノキシ基、ナフトキシ基など) である。

$R_3$ は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基であり、ハロゲン原子がもっとも好ましい。 $R_4$ は水素原子、アルキル基、アシルアミノ基が好ましく、アルキル基またはアシルアミノ基がより好ましい。これらの好ましい置換基の例は $R_1$ と同様である。 $R_4$ がアシルアミノ基である場合 $R_4$ は $R_3$ と連結してカルボスチリル環を形成することも好ましい。

## 【0071】

一般式(A-2)において $R_3$ と $R_4$ が互いに連結して縮合環を形成する場合、縮合環としてはナフタレン環が特に好ましい。ナフタレン環には一般式(A-1)で挙げた置換基例と同じ置換基が結合していてもよい。一般式(A-2)がナフトール系の化合物であるとき、 $R_1$ はカルバモイル基であることが好ましい。その中でもベンゾイル基であることが特に好ましい。 $R_2$ はアルコキシ基、アリールオキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

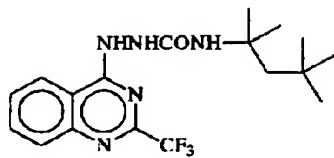
## 【0072】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本発明はこれらに限定されるものではない。

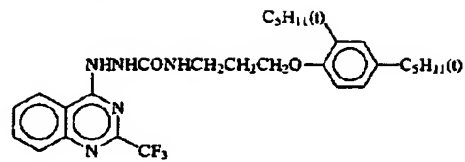
## 【0073】

【化 16】

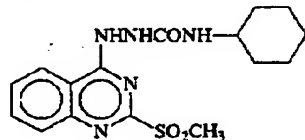
(A-1)



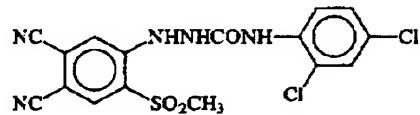
(A-2)



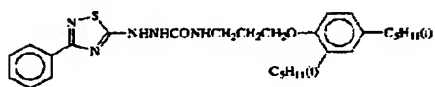
(A-3)



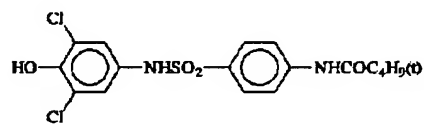
(A-4)



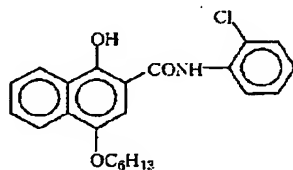
(A-5)



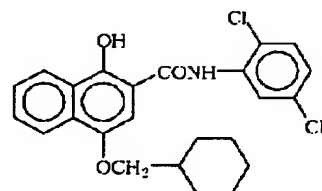
(A-6)



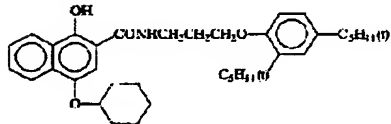
(A-7)



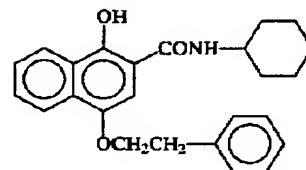
(A-8)



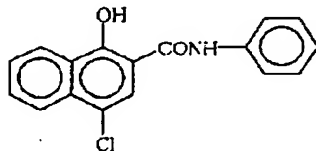
(A-9)



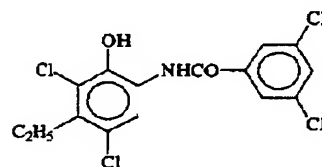
(A-10)



(A-11)



(A-12)



【0074】

(水素結合性化合物の説明)

本発明における還元剤が芳香族性の水酸基（-OH）またはアミノ基（-NH R、Rは水素原子またはアルキル基）を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元

性の化合物を併用することが好ましい。

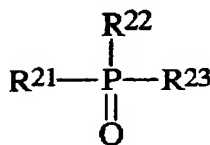
水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ はH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

一般式（D）

【0075】

【化17】



【0076】

一般式（D）において $R^{21}$ ないし $R^{23}$ は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

$R^{21}$ ないし $R^{23}$ が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェ

ニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

$R^{21}$ ないし $R^{23}$ のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

#### 【0077】

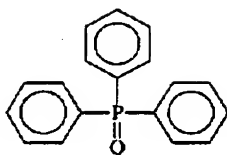
$R^{21}$ ないし $R^{23}$ としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では $R^{21}$ ないし $R^{23}$ のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では $R^{21}$ ないし $R^{23}$ が同一の基である場合が好ましい。

以下に本発明における一般式(D)の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

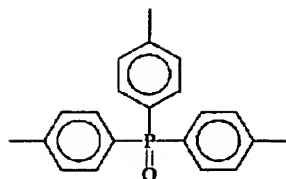
#### 【0078】

【化 18】

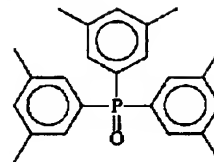
(D-1)



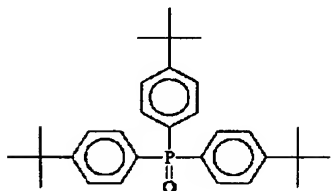
(D-2)



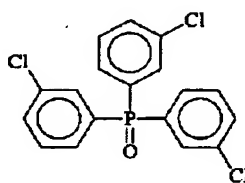
(D-3)



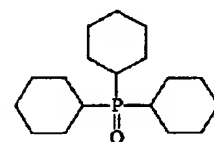
(D-4)



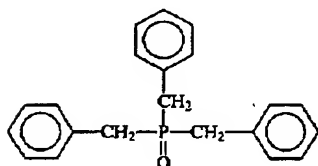
(D-5)



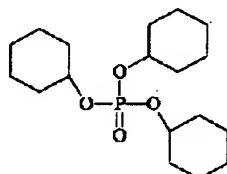
(D-6)



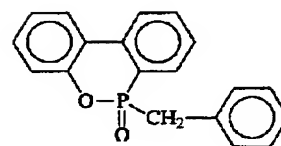
(D-7)



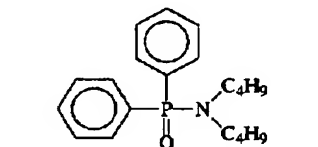
(D-8)



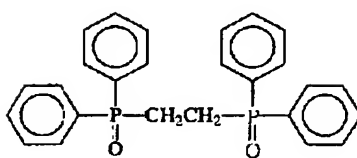
(D-9)



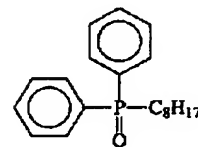
(D-10)



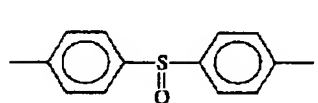
(D-11)



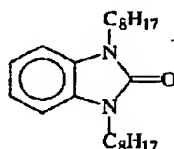
(D-12)



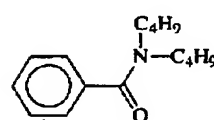
(D-13)



(D-14)



(D-15)



【0079】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に欧州特許1096310号明細書、特開2002-156727号、特願2001-124796号に記載のものがあげられる。

本発明の一般式(D)の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができるが、固体分散物として使用することが好ましい。本発明の化合物は、溶液

状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式 (D) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の一般式 (D) の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

本発明の一般式 (D) の化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは20～100モル%の範囲である。

#### 【0080】

##### (ハロゲン化銀の説明)

##### 1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀を用いることができる。その中でも臭化銀、ヨウ臭化銀およびヨウ化銀が好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀、臭化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀やヨウ化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

#### 【0081】

##### 2) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また



、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法  
、特開平11-352627、特開2000-347335号記載の方法も好ましい。

## 【0082】

## 3) 粒子サイズ

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.12\mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影面積）と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

## 【0083】

## 4) 粒子形状

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tani; J. Imaging Sci., 29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

## 【0084】

## 5) 重金属

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1\times 10^{-9}$ モルから $1\times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024

、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

【 0 0 8 5 】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

【 0 0 8 6 】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【 0 0 8 7 】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【 0 0 8 8 】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ モル以上 $1 \times 10^{-2}$ モル以下が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-4}$ モル以上 $1 \times 10^{-3}$ モル以下である。

【 0 0 8 9 】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速

やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

#### 【0090】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。

#### 【0091】

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(II)の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

#### 【0092】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子(例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ )、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046~0050、特開平11-65021号段落番号0025~0031、特開平11-119374号段落番号0242~0250に記載されている。

#### 【0093】

##### 6.) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持することが必要であり、分子量は、10,000~1,000,000のゼラチンを使用することが好ましい。また、ゼラチンの置換基をフタル化处理することも好ましい。これらのゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、粒子形成時に使用することが好ましい。

#### 【0094】

##### 7) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適

した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特開2001-272747号、特開2001-290238号、特開2002-23306号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成が終了する前までの時期である。

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルである。

#### 【0095】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0096】

##### 8) 化学増感

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式(II)，(III)，(IV)で示される化合物がより好ましい。

#### 【0097】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、上記カルコゲン増感と組み合わせ

て、あるいは単独で金増感法にて化学増感されていることが好ましい。金増感剤としては、金の価数が+1価または+3価が好ましく、金増感剤としては通常用いられる金化合物が好ましい。代表的な例としては塩化金酸、臭化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムブロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールドなどが好ましい。また、米国特許第5858637号、特願2001-79450号に記載の金増感剤も好ましく用いられる。

## 【0098】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。

本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モル程度を用いる。

金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ モルから $10^{-3}$ モル、より好ましくは $10^{-6}$ モル~ $5 \times 10^{-4}$ モルである。

本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、温度としては40~95℃程度である。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

## 【0099】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、還元剤を用いることが好ましい。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素が好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも良い。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に

保持して熟成することにより還元増感することが好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

#### 【 0 1 0 0 】

本発明における感光性ハロゲン化銀乳剤は、1光子で2電子を発生させる化合物としてFED増感剤 (F r a g m e n t a b l e e l e c t r o n d o n a t i n g s e n s i t i z e r) を含有することが好ましい。FED増感剤としては、米国特許第5747235号、同5747236、同6054260号、同5994051号、特願2001-86161号に記載の化合物が好ましい。FED増感剤の添加する工程としては結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも好ましい。添加量としては、種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ モルから $10^{-1}$ モル、より好ましくは $10^{-6}$ モル $\sim 5 \times 10^{-2}$ モルである。

#### 【 0 1 0 1 】

##### 9) ハロゲン化銀の複数併用

本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で $0.2 \log E$ 以上の差を持たせることが好ましい。

#### 【 0 1 0 2 】

##### 1 0) 塗布量

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感材  $1 \text{ m}^2$  当たりの塗布銀量で示して、 $0.03 \sim 0.6 \text{ g/m}^2$  であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.4 \text{ g/m}^2$  であることがさらに好ましく、 $0.07 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$  であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、より好ましくは0.02モル以

上0.3モル以下、さらに好ましくは0.03モル以上0.2モル以下である。

【0103】

1 1) 感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0104】

1 2) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0105】

(バインダーの説明)

1) バインダーの種類

本発明の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーを使用してもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸

）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレンー無水マレイン酸共重合体類、スチレンーアクリロニトリル共重合体類、スチレンーブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

## 【 0 1 0 6 】

2) バインダーの  $T_g$ 

本発明では、有機銀塩を含有する層に併用できるバインダーのガラス転移温度は  $0^{\circ}\text{C}$  以上  $80^{\circ}\text{C}$  以下である（以下、高  $T_g$  バインダーということあり）ことが好ましく、 $10^{\circ}\text{C}$  ～  $70^{\circ}\text{C}$  であることがより好ましく、 $15^{\circ}\text{C}$  以上  $60^{\circ}\text{C}$  以下であることが更に好ましい。

## 【 0 1 0 7 】

なお、本明細書において  $T_g$  は下記の式で計算した。

$$1/T_g = \sum (X_i / T_{gi})$$

ここでは、ポリマーは  $i=1$  から  $n$  までの  $n$  個のモノマー成分が共重合しているとする。 $X_i$  は  $i$  番目のモノマーの重量分率（ $\sum X_i = 1$ ）、 $T_{gi}$  は  $i$  番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。ただし  $\sum$  は  $i=1$  から  $n$  までの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（ $T_{gi}$ ）は Polymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用した。

## 【 0 1 0 8 】

バインダーは必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が  $20^{\circ}\text{C}$  以上のものとガラス転移温度が  $20^{\circ}\text{C}$  未満のものを組み合わせて用いてもよい。 $T_g$  の異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均  $T_g$  が上記の範囲にはいることが好ましい。

## 【 0 1 0 9 】



## 3) 水性塗布

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布、乾燥して被膜を形成させることが好ましい。

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

## 【0110】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

## 【0111】

また「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。

$$25^{\circ}\text{C}60\%\text{RHにおける平衡含水率} = [(W1 - W0) / W0] \times 100 (\text{質量}\%)$$

## 【0112】

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

## 【0113】

本発明のバインダーポリマーの25℃60%RHにおける平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

## 【 0 1 1 4 】

本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどいずれでもよいが、ラテックス分散した粒子がより好ましい。分散粒子の平均粒径は1～5000nm、好ましくは5～1000nmの範囲で、より好ましくは10～500nmの範囲、さらに好ましくは50～200nmの範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。単分散の粒径分布を持つものを2種以上混合して使用することも塗布液の物性を制御する上で好ましい使用方法である。

## 【 0 1 1 5 】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。また、架橋性のポリマーラテックスは特に好ましく使用される。

## 【 0 1 1 6 】

## 4) ラテックスの具体例

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T<sub>g</sub>はガラ

ス転移温度を表す。

【 0 1 1 7 】

- P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000、Tg61℃)  
 P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000、Tg59℃)  
 P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(架橋性、Tg-17℃)  
 P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg17℃)  
 P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg24℃)  
 P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(架橋性)  
 P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(架橋性、Tg29℃)  
 P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(架橋性)  
 P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(架橋性)  
 P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)  
 P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)  
 P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)  
 P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000、Tg43℃)  
 P-14;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス(分子量33000、Tg47℃)  
 P-15;-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg23℃)  
 P-16;-St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg20.5℃)

【 0 1 1 8 】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート，EA；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸，2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート，St；スチレン，Bu；ブタジエン，AA；アクリル酸，DVB；ジビニルベンゼン，VC；塩化ビニル，AN；アクリロニトリル，VDC；塩化ビニリデン，Et；エチレン，IA；イタコン酸。

【 0 1 1 9 】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635、4718、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(エステル)類の例としては、FINETEX ES650、611、675

、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニル)類の例としては、G351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニリデン)類の例としては、L502、L513(以上旭化成工業(株)製)など、ポリ(オレフィン)類の例としては、ケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げるができる。

#### 【 0 1 2 0 】

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

#### 【 0 1 2 1 】

##### 5) 好ましいラテックス

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。また、本発明のポリマーラテックスはアクリル酸またはメタクリル酸をスチレンとブタジエンの和に対して1~6質量%含有することが好ましく、より好ましくは2~5質量%含有する。本発明のポリマーラテックスはアクリル酸を含有することが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

#### 【 0 1 2 2 】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン酸共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

#### 【 0 1 2 3 】

##### 6) 好ましい塗布液の溶媒

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒(ここでは簡単のため

、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。)は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある(数値は質量%)。

## 【 0 1 2 4 】

## 7) その他

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

## 【 0 1 2 5 】

本発明の有機銀塩含有層(即ち、画像形成層)は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10~10/1、より好ましくは1/3~5/1の範囲、さらに好ましくは1/1~3/1の範囲である。

## 【 0 1 2 6 】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層(乳剤層)でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400~5、より好ましくは200~10の範囲である。

## 【 0 1 2 7 】

本発明の画像形成層の全バインダー量は好ましくは $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲である。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

## 【 0 1 2 8 】

## (かぶり防止剤の説明)

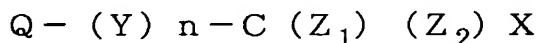
本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物、米国特許6,083,681号、同6,083,681号、欧州特許1048975号に記載の化合物が挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開2000-284399号の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物、特開2001-31644号および特開2001-33911号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

## 【 0 1 2 9 】

## 1) ポリハロゲン化合物

以下、本発明で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。本発明の好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式(H)で表される化合物である。

## 一般式(H)



一般式(H)において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子吸引性基を表す。

一般式(H)においてQは好ましくはアリール基またはヘテロ環基である。

一般式(H)において、Qがヘテロ環基である場合、窒素原子を1ないし2含有する含窒素ヘテロ環基が好ましく、2-ピリジル基、2-キノリル基が特に好ましい。

一般式(H)において、Qがアリール基である場合、Qは好ましくはハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>が正の値をとる電子吸引性基で置換されたフェニル基を表す。

ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。このような電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（ $\sigma_p$  値：0. 06）、塩素原子（ $\sigma_p$  値：0. 23）、臭素原子（ $\sigma_p$  値：0. 23）、ヨウ素原子（ $\sigma_p$  値：0. 18））、トリハロメチル基（トリブロモメチル（ $\sigma_p$  値：0. 29）、トリクロロメチル（ $\sigma_p$  値：0. 33）、トリフルオロメチル（ $\sigma_p$  値：0. 54））、シアノ基（ $\sigma_p$  値：0. 66）、ニトロ基（ $\sigma_p$  値：0. 78）、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル（ $\sigma_p$  値：0. 72））、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル（ $\sigma_p$  値：0. 50）、ベンゾイル（ $\sigma_p$  値：0. 43））、アルキニル基（例えば、 $C\equiv CH$ （ $\sigma_p$  値：0. 23））、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル（ $\sigma_p$  値：0. 45）、フェノキシカルボニル（ $\sigma_p$  値：0. 44））、カルバモイル基（ $\sigma_p$  値：0. 36）、スルファモイル基（ $\sigma_p$  値：0. 57）、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。 $\sigma_p$  値としては好ましくは0. 2～2. 0の範囲で、より好ましくは0. 4から1. 0の範囲である。電子吸引性基として特に好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基で、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

Xは、好ましくは電子吸引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

Yは好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。  
nは、0または1を表し、好ましくは1である。

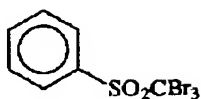
【0130】

以下に本発明の一般式（H）の化合物の具体例を示す。

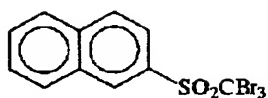
【 0 1 3 1 】

【 化 1 9 】

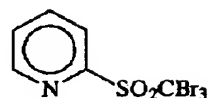
( H - 1 )



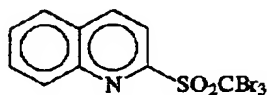
( H - 2 )



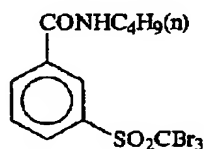
( H - 3 )



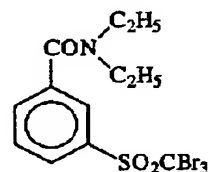
( H - 4 )



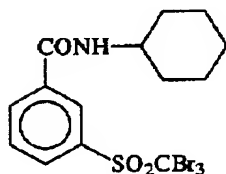
( H - 5 )



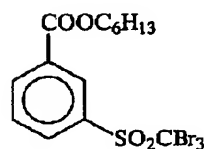
( H - 6 )



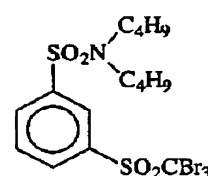
( H - 7 )



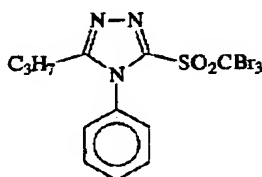
( H - 8 )



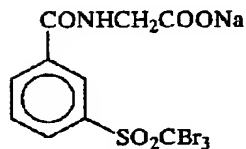
( H - 9 )



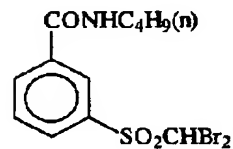
( H - 1 0 )



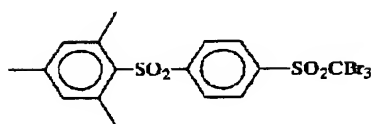
( H - 1 1 )



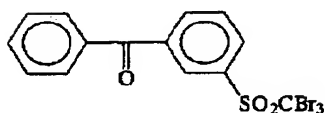
( H - 1 2 )



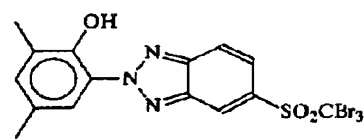
( H - 1 3 )



( H - 1 4 )



( H - 1 5 )



【 0 1 3 2 】

上記以外の本発明の好ましいポリハロゲン化合物としては特開2001-31644号、同2001-56526号、同2001-209145号に記載の化合物が挙げられる。

本発明の一般式 ( H ) で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1 モルあ



たり、 $10^{-4}$ ～1モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは $10^{-3}$ ～0.5モルの範囲で、さらに好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ～0.2モルの範囲で使用する事が好ましい。

本発明において、カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

### 【0133】

#### 2) その他のかぶり防止剤

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀(II)塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

### 【0134】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル以上2モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

### 【0135】

(その他の添加剤)

1) メルカプト、ジスルフィド、およびチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36～56行に記載されている。その中でも特開平9-297367号、特開平9-304875号、特開2001-100358号、特願2001-104213号、特願2001-104214等に記載されているメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0136】

2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許公開第0803764A1号の第21ページ第23～48行、特開2000-356317号や特開2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類(フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン)；フタラジノン類とフタル酸類(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸)との組合せ；フタラジン類(フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-t-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン)；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。そのなかでも特に好ましい組み合わせは6-イソプロピルフタラジンとフタル酸または4-メチルフタル酸との組み合わせである。

【0137】

3) 可塑剤、潤滑剤

本発明の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号段落番号0118、特開平11-223898号段落番号0136～0193、特開平2000-284399号の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号記載の一般式(III)～(V)の化合物(具体的化合物：化21～化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号段落番号0102、特開平11-223898号段落番号0194～0195に記載されている。

## 【 0 1 3 8 】

## 4) 染料、顔料

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料(例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6)を用いることができる。これらについてはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

## 【 0 1 3 9 】

## 5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、同号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物(具体的化合物：化21～化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

## 【 0 1 4 0 】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

## 【 0 1 4 1 】

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和し

てできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料  $1 \text{ m}^2$  あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、 $0.1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$  が好ましく、 $0.5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$  がより好ましい。

本発明の還元剤、水素結合性化合物、現像促進剤およびポリハロゲン化合物は固体分散物として使用することが好ましく、これらの固体分散物の好ましい製造方法は特開2002-55405号に記載されている。

#### 【 0 1 4 2 】

（塗布液の調製および塗布）

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は $30^\circ\text{C}$ 以上 $65^\circ\text{C}$ 以下がよく、さらに好ましい温度は $35^\circ\text{C}$ 以上 $60^\circ\text{C}$ 未満、より好ましい温度は $35^\circ\text{C}$ 以上 $55^\circ\text{C}$ 以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が $30^\circ\text{C}$ 以上 $65^\circ\text{C}$ 以下で維持されることが好ましい。

#### 【 0 1 4 3 】

（層構成および構成成分）

本発明の画像形成層は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第1画像形成層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,70

8,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から (a) 画像形成層の上 (支持体よりも遠い側) に設けられる表面保護層、(b) 複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、(c) 画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、(d) 画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

#### 【 0 1 4 4 】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、(a) または (b) の層として設けられる。アンチハレーション層は、(c) または (d) の層として感光材料に設けられる。

#### 【 0 1 4 5 】

##### 1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。

表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119～0120、特開2000-171936号に記載されている。

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール (PVA) を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン (例えば新田ゼラチン750)、フタル化ゼラチン (例えば新田ゼラチン801) など使用することができる。PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203 (以上、クラレ (株) 製の商品名) などが好ましく挙げられる。保護層 (1層当たり) のポリビニルアルコール塗布量 (支持体  $1\text{ m}^2$  当たり) としては  $0.3\sim 4.0\text{ g/m}^2$  が好ましく、 $0.3\sim 2.0\text{ g/m}^2$  がより好ましい。

## 【 0 1 4 6 】

表面保護層（１層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体  $1\text{ m}^2$  当たり）としては  $0.3\sim 5.0\text{ g/m}^2$  が好ましく、 $0.3\sim 2.0\text{ g/m}^2$  がより好ましい。

## 【 0 1 4 7 】

## ２）アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

## 【 0 1 4 8 】

アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

## 【 0 1 4 9 】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.15～2であることが好ましく0.2～1であることがより好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に  $0.001\sim 1\text{ g/m}^2$  程度である。

## 【 0 1 5 0 】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用し

てもよい。

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃（deg）以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）、2-ナフチルベンゾエート等を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

#### 【 0 1 5 1 】

#### 3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

#### 【 0 1 5 2 】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特開平2001-100363などに記載されている。

このような着色剤は、通常、 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

また、ベース色調を調整するために580～680nmに吸収ピークを有する染料を使用することが好ましい。この目的の染料としては短波長側の吸収強度が小さい特開平4-359967、同4-359968記載のアゾメチン系の油溶性染料、特願2002-96797号記載のフタロシアニン系の水溶性染料が好ましい。この目的の染料はいずれの層に添加してもよいが、乳剤面側の非感光層またはバック面側に添加することがより好ましい。

#### 【 0 1 5 3 】

本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

#### 【 0 1 5 4 】

#### 4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。マット剤は感光材料  $1 \text{ m}^2$  当たりの塗布量で示した場合、好ましくは  $1 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは  $5 \sim 300 \text{ mg/m}^2$  である。

本発明においてマット剤の形状は定型、不定形のいずれでもよいが好ましくは定型で、球形が好ましく用いられる。平均粒径は  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  であることが好ましく、より好ましくは  $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $2.0 \sim 6.0 \mu\text{m}$  の範囲である。また、サイズ分布の変動係数としては  $50\%$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $40\%$  以下、さらに好ましくは、 $30\%$  以下である。ここで変動係数とは（粒径の標準偏差）／（粒径の平均値） $\times 100$  で表される値である。また、変動係数が小さいマット剤で平均粒径の比が3より大きいものを2種併用することも好ましい。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようでも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（J I S）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

#### 【0155】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

#### 【0156】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

#### 【0157】

### 5) ポリマーラテックス

特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。この



ようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート(33.5質量%)／エチルアクリレート(50質量%)／メタクリル酸(16.5質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5質量%)／ブタジエン(47.5質量%)／イタコン酸(5質量%)コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(58.9質量%)／2-エチルヘキシルアクリレート(25.4質量%)／スチレン(8.6質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.1質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(64.0質量%)／スチレン(9.0質量%)／ブチルアクリレート(20.0質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.0質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特開2000-267226号明細書の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027～0028に記載の技術、特開2000-19678号明細書の段落番号0023～0041に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。

#### 【 0 1 5 8 】

#### 6) 膜面 p H

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 p H が 7. 0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 6. 6 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。最も好ましい p H 範囲は 4 ～ 6. 2 の範囲である。膜面 p H の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 p H を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 p H を達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基

とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面 pH の測定方法は、特開2000-284399号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0159】

#### 7) 硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT.H.James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0160】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F. Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0161】

#### 8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132、溶剤については同号段落番号0133、支持体については同号段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

本発明においてはフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系

界面活性剤の具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載された化合物があげられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明の熱現像感光材料においては特開2002-82411号、特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤の使用が好ましい。特に特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は水系の塗布液で塗布製造を行う場合、帯電調整能力、塗布面状の安定性、スベリ性の点で好ましく、特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は帯電調整能力が高く使用量が少なくすむという点で最も好ましい。

本発明においてフッ素系界面活性剤は乳剤面、バック面のいずれにも使用することができ、両方の面に使用することが好ましい。また、前述の金属酸化物を含む導電層と組み合わせて使用することが特に好ましい。この場合には導電層を有する面のフッ素系界面活性剤の使用量を低減もしくは除去しても十分な性能が得られる。

フッ素系界面活性剤の好ましい使用量は乳剤面、バック面それぞれに0.1mg/m<sup>2</sup>～100mg/m<sup>2</sup>の範囲で、より好ましくは0.3mg/m<sup>2</sup>～30mg/m<sup>2</sup>の範囲、さらに好ましくは1mg/m<sup>2</sup>～10mg/m<sup>2</sup>の範囲である。特に特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は効果が大きく、0.01～10mg/m<sup>2</sup>の範囲が好ましく、0.1～5mg/m<sup>2</sup>の範囲がより好ましい。

#### 【 0 1 6 2 】

#### 9) 帯電防止剤

本発明においては金属酸化物あるいは導電性ポリマーを含む導電層を有することが好ましい。帯電防止層は下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねてもよく、また別途設けてもよい。帯電防止層の導電性材料は金属酸化物中に酸素欠陥、異種金属原子を導入して導電性を高めた金属酸化物が好ましく用いられる。金属酸化物の例としてはZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>が好ましく、ZnOに対してはAl、Inの添加、SnO<sub>2</sub>に対してはSb、Nb、P、ハロゲン元素等の添加、TiO<sub>2</sub>に対してはNb、Ta等の添加が好ましい。特にSbを添加したSnO<sub>2</sub>が好ましい。異種原子の添加量は0.01～30mol%の範囲が好ましく、0

． 1 から 1 0 m o l % の範囲がより好ましい。金属酸化物の形状は球状、針状、板状いずれでもよいが、導電性付与の効果の点で長軸／単軸比が 2.0 以上、好ましくは 3.0 ～ 50 の針状粒子がよい。金属酸化物の使用量は好ましくは  $1 \text{ mg/m}^2 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$  の範囲で、より好ましくは  $10 \text{ mg/m}^2 \sim 500 \text{ mg/m}^2$  の範囲、さらに好ましくは  $20 \text{ mg/m}^2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$  の範囲である。本発明の帯電防止層は乳剤面側、バック面側のいずれに設置してもよいが、支持体とバック層との間に設置することが好ましい。本発明の帯電防止層の具体例は特開平 11-65021 号段落番号 0135、特開昭 56-143430 号、同 56-143431 号、同 58-62646 号、同 56-120519 号、特開平 11-84573 号の段落番号 0040 ～ 0051、米国特許第 5,575,957 号、特開平 11-223898 号の段落番号 0078 ～ 0084 に記載されている。

#### 【 0 1 6 3 】

##### 1 0 ) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、 $130 \sim 185^\circ\text{C}$  の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平 8-240877 号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平 11-84574 号の水溶性ポリエステル、同 10-186565 号のステレンブタジエン共重合体、特開 2000-39684 号や特願平 11-106881 号段落番号 0063 ～ 0080 の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

#### 【 0 1 6 4 】

##### 1 1 ) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて W098/36322 号、EP803764A1 号、特開平 10-186567 号、同 10-18568 号等を参考にすることができる。

#### 【 0 1 6 5 】

##### 1 2 ) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的に

は、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。本発明において特に好ましい塗布方法は特開2001-194748号、同2002-153808号、同2002-153803号、同2002-182333号に記載された方法である。

## 【 0 1 6 6 】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 $0.1\text{S}^{-1}$ における粘度は $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 $1000\text{S}^{-1}$ においては $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

## 【 0 1 6 7 】

本発明の塗布液を調合する場合において2種の液を混合する際は公知のインライン混合機、インプラント混合機が好ましく用いられる。本発明の好ましいインライン混合機は特開2002-85948号に、インプラント混合機は特開2002-90940号に記載されている。

本発明における塗布液は塗布面状を良好に保つため脱泡処理をすることが好ましい。本発明の好ましい脱泡処理方法については特開2002-66431号に記載された方法である。

本発明の塗布液を塗布する際には支持体の耐電による塵、ほこり等の付着を防

止するために除電を行うことが好ましい。本発明において好ましい除電方法の例は特開2002-143747に記載されている。

本発明においては非セット性の画像形成層塗布液を乾燥するため乾燥風、乾燥温度を精密にコントロールすることが重要である。本発明の好ましい乾燥方法は特開2001-194749号、同2002-139814号に詳しく記載されている。

本発明の熱現像感光材料は成膜性を向上させるために塗布、乾燥直後に加熱処理をすることが好ましい。加熱処理の温度は膜面温度で60℃～100℃の範囲が好ましく、加熱時間は1秒～60秒の範囲が好ましい。より好ましい範囲は膜面温度が70～90℃、加熱時間が2～10秒の範囲である。本発明の好ましい加熱処理の方法は特開2002-107872号に記載されている。

また、本発明の熱現像感光材料を安定して連続製造するためには特開2002-156728号、同2002-182333号に記載の製造方法が好ましく用いられる。

#### 【0168】

熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

#### 【0169】

##### 13) 包装材料

本発明の感光材料は生保存時の写真性能の変動を抑えるため、もしくはカール、巻癖などを改良するために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で包装することが好ましい。酸素透過率は25℃で50ml/atm・m<sup>2</sup>・day以下であることが好ましく、より好ましくは10ml/atm・m<sup>2</sup>・day以下、さらに好ましくは1.0ml/atm・m<sup>2</sup>・day以下である。水分透過率は10g/atm・m<sup>2</sup>・day以下であることが好ましく、より好ましくは5g/atm・m<sup>2</sup>・day以下、さらに好ましくは1g/atm・m<sup>2</sup>・day以下である。

該酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、たとえば特開平8-254793号。特開2000-206653号明細書に記載されている包装材料である。

#### 【0170】

##### 14) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特開2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

#### 【 0 1 7 1 】

多色カラー熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

多色カラー熱現像感光材料の場合の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

#### 【 0 1 7 2 】

(画像形成方法)

##### 1) 露光

赤～赤外発光のHe-Neレーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光のAr<sup>+</sup>, He-Ne, He-Cdレーザー、青色半導体レーザーである。好

ましくは、赤色～赤外半導体レーザーであり、レーザー光のピーク波長は、600nm～900nm、好ましくは620nm～850nmである。一方、近年、特に、SHG (Second Harmonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。青色レーザー光のピーク波長は、300nm～500nm、特に400nm～500nmが好ましい。

レーザー光は、高周波重畳などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

【0173】

## 2) 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、好ましくは100～140℃、さらに好ましくは110～130℃である。現像時間としては1～60秒が好ましく、より好ましくは3～30秒、さらに好ましくは5～25秒、7～15秒が特に好ましい。

【0174】

熱現像の方式としてはドラム型ヒーター、プレート型ヒーターのいずれを使用してもよいが、プレート型ヒーター方式がより好ましい。プレート型ヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒーターからなり、かつ前記プレートヒーターの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒーターとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒーターを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。例えば、独立に温度制御できる4組のプレートヒーターを使用し、それぞれ112℃、11



9℃、121℃、120℃になるように制御する例が挙げられる。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

## 【0175】

熱現像機の小型化および熱現像時間の短縮のためには、より安定なヒーター制御ができることが好ましく、また、1枚のシート感材を先頭部から露光開始し、後端部まで露光が終わらないうちに熱現像を開始することが望ましい。本発明に好ましい迅速処理ができるイメージャーは例えば特願2001-088832号および同-091114号に記載されている。このイメージャーを使用すれば例えば、107℃-121℃-121℃に制御された3段のプレート型ヒーターで14秒で熱現像処理ができ、1枚目の出力時間は約60秒に短縮することができる。このような迅速現像処理のためには高感度で、環境温度の影響を受けにくい本発明の熱現像感光材料-2を組み合わせ使用することが好ましい。

## 【0176】

## 3) システム

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP Lを挙げることができる。FM-DP Lに関しては、Fuji Medical Review No.8, page 39~55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適應したネットワークシステムとして富士フィルムメディカルシステム(株)が提案した「AD network」のレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

## 【0177】

## (本発明の用途)

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

## 【0178】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(熱現像感光材料の基本構成)

【0179】

(PET支持体の作成)

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 $\mu$ mになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0180】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm<sup>2</sup>で巻き取り、厚み175 $\mu$ mのロールを得た。

【0181】

(表面コロナ処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV $\cdot$ A $\cdot$ 分/m<sup>2</sup>の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0182】

(下塗り支持体の作成)

(1) 下塗層塗布液の作成

処方①(感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-520(30質量%溶液)

59 g

ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル 5.4 g  
 (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液  
 綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ ) 0.91g  
 蒸留水 935ml

【 0 1 8 3 】

処方② (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス 158 g  
 (固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)  
 2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩(8質量%水溶液)

20g

ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液 10ml  
 蒸留水 854ml

【 0 1 8 4 】

処方③ (バック面側第2層用)

$\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  (9/1質量比、平均粒径 $0.038\mu\text{m}$ 、17質量%分散物) 84 g  
 ゼラチン(10質量%水溶液) 89.2 g  
 信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液) 8.6g  
 綜研化学(株)製 MP-1000 0.01g  
 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液 10ml  
 NaOH(1質量%) 6ml  
 プロキセル (ICI社製) 1ml  
 蒸留水 805ml

【 0 1 8 5 】

上記厚さ $175\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が $6.6\text{ml}/\text{m}^2$ (片面当たり)になるように塗布して $180^\circ\text{C}$ で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が $5.7\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して18

0℃で5分間乾燥し、更に裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーでウェット塗布量が $7.7\text{ml/m}^2$ になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

#### 【0186】

（バック面塗布液の調製）

（塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製）

塩基プレカーサー化合物1を、2.5kg、および界面活性剤（商品名：デモールN、花王（株）製）300g、ジフェニルスルホン800g、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩1.0gおよび蒸留水を加えて総量を8.0kgに合わせて混合し、混合液を横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散した。分散方法は、混合液を平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填したUVM-2にダイヤフラムポンプで送液し、内圧50hPa以上の状態で、所望の平均粒径が得られるまで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における450nmにおける吸光度と650nmにおける吸光度の比（D450/D650）が3.0まで分散した。得られた分散物は、塩基プレカーサーの濃度で25重量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにろ過（平均細孔径：3μmのポリプロピレン製フィルター）を行って実用に供した。

#### 【0187】

（染料固体微粒子分散液の調製）

シアニン染料化合物-1を6.0kgおよびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3.0kg、花王（株）製界面活性剤デモールSNB0.6kg、および消泡剤（商品名：サーフィノール104E、日信化学（株）製）0.15kgを蒸留水と混合して、総液量を60kgとした。混合液を横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）を用いて、0.5mmのジルコニアビーズで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における650nmにおける吸光度と750nmにおける吸光度の比（D650/D750）が5.0以上であるところまで分散した。得られた分散物は、シアニン染料の濃度で6質量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにフィルターろ過（平均細孔径：1μm）を行っ

て実用に供した。

【 0 1 8 8 】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ8 $\mu$ m、粒径標準偏差0.4) 20g、ベンゾイソチアゾリノン0.1g、水490mlを加えてゼラチンを溶解させた。さらに1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液2.3ml、上記染料固体微粒子分散液40g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)を90g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム3%水溶液12ml、SB Rラテックス10%液180g、を混合した。塗布直前にN,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド) 4%水溶液 80mlを混合し、ハレーション防止層塗布液とした。

【 0 1 8 9 】

(バック面保護層塗布液の調製)

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、ベンゾイソチアゾリノン35mg、水840mlを加えてゼラチンを溶解させた。さらに1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液5.8ml、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.5g、スルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム塩5%水溶液10ml、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム3%水溶液20ml、フッ素系界面活性剤(F-1) 2%溶液を2.4ml、フッ素系界面活性剤(F-2) 2%溶液を2.4ml、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比57/8/28/5/2)ラテックス19質量%液32gを混合した。塗布直前に N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド) 4%水溶液 25mlを混合しバック面保護層塗布液とした。

【 0 1 9 0 】

(ハロゲン化銀乳剤の調製)

《ハロゲン化銀乳剤1の調製》

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した

溶液Aと臭化カリウム15.3gとヨウ化カリウム0.8gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム44.2gとヨウ化カリウム2.2gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。

## 【 0 1 9 1 】

銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH 5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

## 【 0 1 9 2 】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり $2.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。その後、分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で3 : 1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として $1.2 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後にN,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $4.8 \times 10^{-3}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $5.4 \times 10^{-3}$ モルおよび1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩を水溶液で銀1モルに対して $8.5 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

## 【 0 1 9 3 】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.042\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

## 【 0 1 9 4 】

## 《ハロゲン化銀乳剤 2 の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時の液温 $30^{\circ}\text{C}$ を $47^{\circ}\text{C}$ に変更し、溶液 B は臭化カリウム $15.9\text{g}$ を蒸留水にて容量 $97.4\text{ml}$ に希釈することに変更し、溶液 D は臭化カリウム $45.8\text{g}$ を蒸留水にて容量 $400\text{ml}$ に希釈することに変更し、溶液 C の添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤 2 の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。更に、テルル増感剤 C の添加量を銀1モル当たり $1.1 \times 10^{-4}$ モル、分光増感色素 A と分光増感色素 B のモル比で 3 : 1 のメタノール溶液の添加量を銀1モル当たり増感色素 A と増感色素 B の合計として $7.0 \times 10^{-4}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀 1 モルに対して $3.3 \times 10^{-3}$ モルおよび 1 - (3 - メチルウレイド) - 5 - メルカプトテトラゾールナトリウム塩を銀 1 モルに対して $4.7 \times 10^{-3}$ モル添加に変えた以外は乳剤 1 と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤 2 を得た。ハロゲン化銀乳剤 2 の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.080\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

## 【 0 1 9 5 】

## 《ハロゲン化銀乳剤 3 の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時の液温 $30^{\circ}\text{C}$ を $27^{\circ}\text{C}$ に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤 3 の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。分光増感色素 A と分光増感色素 B のモル比で 1 : 1 を固体分散物(ゼラチン水溶液)として添加量を銀1モル当たり増感色素 A と増感色素 B の合計として $6 \times 10^{-3}$ モル、テルル増感剤 C の添加量を銀1モル当たり $5.2 \times 10^{-4}$ モルに変え、テルル増感剤の添加 3 分後に臭化金酸を

銀 1 モル当たり  $5 \times 10^{-4}$  モルとチオシアン酸カリウムを銀 1 モルあたり  $2 \times 10^{-3}$  モルを添加したこと以外は乳剤 1 と同様にして、ハロゲン化銀乳剤 3 を得た。ハロゲン化銀乳剤 3 の乳剤粒子は、平均球相当径  $0.034 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 20% のヨウドを均一に 3.5 モル % 含むヨウ臭化銀粒子であった。

## 【 0 1 9 6 】

## 《塗布液用混合乳剤 A の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 を 70 質量 %、ハロゲン化銀乳剤 2 を 15 質量 %、ハロゲン化銀乳剤 3 を 15 質量 % 溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量 % 水溶液にて銀 1 モル当たり  $7 \times 10^{-3}$  モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 kg あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水し、塗布液用混合乳剤 1 kg あたり 0.34 g となるように 1 - (3 - メチルウレイド) - 5 - メルカプトテトラゾールナトリウム塩を添加した。

## 【 0 1 9 7 】

## 《脂肪酸銀分散物 A の調製》

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名 Edenor C22-85R）87.6 kg、蒸留水 423 L、5 mol/L 濃度の NaOH 水溶液 49.2 L、*t*-ブチルアルコール 120 L を混合し、75℃ にて 1 時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液 A を得た。別に、硝酸銀 40.4 kg の水溶液 206.2 L (pH 4.0) を用意し、10℃ にて保温した。635 L の蒸留水と 30 L の *t*-ブチルアルコールを入れた反応容器を 30℃ に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液 A の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ 93 分 15 秒と 90 分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後 11 分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液 A を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後 14 分 15 秒間はベヘン酸ナトリウム溶液 A のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は 30℃ とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液 A の添加系の配管は、2 重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が 75℃ になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2 重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液 A の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、ま



た反応液に接触しないような高さに調製した。

# 【 0 1 9 8 】

ベヘン酸ナトリウム溶液Aを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

# 【 0 1 9 9 】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。（a,b,cは本文の規定）

# 【 0 2 0 0 】

乾燥固形分260kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

# 【 0 2 0 1 】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1260\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

# 【 0 2 0 2 】

《脂肪酸銀分散物Bの調製》

＜再結晶ベヘン酸の調製＞

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）100kgを、1200kgのイソプロピルアルコールにまぜ、50℃で溶解し、 $10\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、30℃

まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、3℃/時間にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100kgのイソプルピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化してGC-FID測定をしたところ、ベヘン酸含有率は96%、それ以外にリグノセリン酸が2%、アラキジン酸が2%、エルカ酸0.001%含まれていた。

## 【 0 2 0 3 】

## ＜脂肪酸銀分散物Bの調製＞

再結晶ベヘン酸88kg、蒸留水422L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、*t*-ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Bを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L (pH4.0) を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lの*t*-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液Bの全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液Bのみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

## 【 0 2 0 4 】

ベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30  $\mu$  S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.21\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.4\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比2.1、球相当径の変動係数11%の結晶であった。(a,b,cは本文の規定)

## 【 0 2 0 5 】

乾燥固形分260kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

## 【 0 2 0 6 】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1150\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで $18^{\circ}\text{C}$ の分散温度に設定した。

## 【 0 2 0 7 】

（還元剤分散物の調製）

## 《還元剤-1分散物の調製》

還元剤-1（2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポパールMP203）の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を $60^{\circ}\text{C}$ で5時間加熱処理し、還元剤-1分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【 0 2 0 8 】

## 《還元剤－2分散物の調製》

還元剤－1（6,6'-ジ-*t*-ブチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ブチリデンジフェノール）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加熱処理し、還元剤－2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.50 $\mu$ m、最大粒子径1.6 $\mu$ m以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0209】

## 《水素結合性化合物－1分散物の調製》

水素結合性化合物－1（トリ（4-*t*-ブチルフェニル）ホスフィンオキシド）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて4時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加温し、水素結合性化合物－1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径0.45 $\mu$ m、最大粒子径1.3 $\mu$ m以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0210】

## 《現像促進剤－1分散物の調製》

現像促進剤－1を10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバール

MP203) の10質量%水溶液20kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤-1分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径 $0.48\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0211】

(現像促進剤-2および色調調整剤-1の固体分散物の調製)

現像促進剤-2および色調調整剤-1の固体分散物についても現像促進剤-1と同様の方法により分散し、それぞれ20質量%、15質量%の分散液を得た。

## 【0212】

(ポリハロゲン化合物の調製)

《有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-1 (トリブロモメタンスルホンルベンゼン) 10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポバールMP203) の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0213】

《有機ポリハロゲン化合物-2分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-2 (N-ブチル-3-トリブロモメタンスルホニルベンゾアミド) 10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポパールMP203) の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物-2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0214】

## 《フタラジン化合物-1 溶液の調製》

8kgのクラレ (株) 製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgとフタラジン化合物-1 (6-イソプロピルフタラジン) の70質量%水溶液14.28kgを添加し、フタラジン化合物-1 の5質量%溶液を調製した。

## 【0215】

## (メルカプト化合物の調製)

## 《メルカプト化合物-1 水溶液の調製》

メルカプト化合物-1 (1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩) 7gを水993gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

## 《メルカプト化合物-2 水溶液の調製》

メルカプト化合物-2 (1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩) 20gを水980gに溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

## 【0216】

## 《顔料-1 分散物の調製》

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し、水を加えて顔料の濃度が5質量%になるように調製して顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

## 【0217】

## 《SBRラテックス液の調製》

SBRラテックスは以下により調整した。

ガスモノマー反応装置(耐圧硝子工業(株)製TAS-2J型)の重合釜に、蒸留水287g、界面活性剤(パイオニンA-43-S(竹本油脂(株)製):固形分48.5%)7.73g、1mol/リットルNaOH14.06ml、エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム塩0.15g、スチレン255g、アクリル酸11.25g、tert-ドデシルメルカプタン3.0gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度200rpmで攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1,3-ブタジエン108.75gを圧入して内温60℃まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム1.875gを水50mlに溶解した液を添加し、そのまま5時間攪拌した。さらに90℃に昇温して3時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、1mol/リットルのNaOHと $\text{NH}_4\text{OH}$ を用いて $\text{Na}^+$ イオン: $\text{NH}_4^+$ イオン=1:5.3(モル比)になるように添加処理し、pH8.4に調整した。その後、孔径 $1.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、SBRラテックスを774.7g得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩化物イオン濃度3ppmであった。高速液体クロマトグラフィーによりキレート剤の濃度を測定した結果、145ppmであった。

## 【0218】

上記ラテックスは平均粒径90nm、 $T_g = 17^\circ\text{C}$ 、固形分濃度44質量%、 $25^\circ\text{C}$ 60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.80mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(44

質量%)を25℃にて測定)であった。

Tgの異なるSBRラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、同様の方法により調整できる。

#### 【0219】

##### 《乳剤層（感光性層）塗布液－1の調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物A1000g、水135ml、顔料－1分散物35g、有機ポリハロゲン化合物－1分散物19g、有機ポリハロゲン化合物－2分散物58g、フタラジン化合物－1溶液162g、SBRラテックス(Tg: 17℃)液1060g、還元剤－1分散物75g、還元剤－2分散物75g、水素結合性化合物－1分散物106g、現像促進剤－1分散物4.8g、メルカプト化合物－1水溶液9ml、メルカプト化合物－2水溶液27mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A118gを添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

#### 【0220】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で25[mPa・s]であった。

Haake社製RheoStress RS150を使用した38℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ32、35、33、26、17[mPa・s]であった。

#### 【0221】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.32mgであった。

#### 【0222】

##### 《乳剤層（感光性層）塗布液－2の調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物B1000g、水135ml、顔料－1分散物36g、有機ポリハロゲン化合物－1分散物25g、有機ポリハロゲン化合物－2分散物39g、フタラジン化合物－1溶液171g、SBRラテックス(Tg: 17℃)液1060g、還元剤－2分散物153g、水素結合性化合物－1分散物55g、現像促進剤－1分散物4.8g、現像促進剤－2分散物5.2g、色調調整剤－1分散物2.1g、メルカプト化合物－2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A140gを添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。



上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No.1ローター、60rpm）で40[mPa・s]であった。

Haake社製RheoStress RS150を使用した38℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ30、43、41、28、20[mPa・s]であった。

【0223】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.30mgであった。

【0224】

《乳剤面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)1000g、顔料-1分散物163g、青色染料化合物-1（日本化薬(株)製：カヤフェクトターコイズRNリキッド150）水溶液33g、スルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム塩5%水溶液27ml、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比57/8/28/5/2）ラテックス19質量%液4200mlにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を27ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を135ml、総量10000gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、8.9ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で58[mPa・s]であった。

【0225】

《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

イナートゼラチン100g、ベンゾイソチアゾリノン10mgを水840mlに溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比57/8/28/5/2）ラテックス19質量%液180g、フタル酸の15質量%メタノール溶液を46ml、スルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム塩の5質量%水溶液を5.4mlを加えて混合し、塗布直前に4質量%のクロムみょうばん40mlをスタチックミキサーで混合したものを塗布液量が26.1ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で20[mPa・s]であった。

## 【0226】

## 《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン100g、ベンゾイソチアゾリノン10mgを水800mlに溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比57/8/28/5/2）ラテックス19質量%液180g、フタル酸15質量%メタノール溶液40ml、フッ素系界面活性剤（F-1）の1質量%溶液を5.5ml、フッ素系界面活性剤（F-2）の1質量%水溶液を5.5ml、スルホコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム塩の5質量%水溶液を28ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ ）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ ）21gを混合したものを表面保護層塗布液とし、 $8.3\text{ml/m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で19[mPa・s]であった。

## 【0227】

## 《熱現像感光材料-1の作成》

上記下塗り支持体のバック面側に、アンチハレーション層塗布液をゼラチン塗布量が $0.52\text{g/m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が $1.7\text{g/m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

## 【0228】

バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。このとき、乳剤層と中間層は31℃に、保護層第一層は36℃に、保護層第二層は37℃に温度調整した。

乳剤層の各化合物の塗布量（ $\text{g/m}^2$ ）は以下の通りである。

## 【0229】

ベヘン酸銀	5.42
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0.036

ポリハロゲン化合物－ 1	0. 1 2
ポリハロゲン化合物－ 2	0. 2 5
フタラジン化合物－ 1	0. 1 8
S B Rラテックス	9. 7 0
還元剤－ 1	0. 4 0
還元剤－ 2	0. 4 0
水素結合性化合物－ 1	0. 5 8
現像促進剤－ 1	0. 0 2
メルカプト化合物－ 1	0. 0 0 2
メルカプト化合物－ 2	0. 0 1 2
ハロゲン化銀（A gとして）	0. 1 0

## 【 0 2 3 0 】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10～0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25℃で湿度40～60%RHで調湿した後、膜面を70～90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

## 【 0 2 3 1 】

## 《熱現像感光材料－ 2 の作成》

熱現像感光材料－ 1 に対して、乳剤層塗布液－ 1 を乳剤層塗布液－ 2 に変更した他は熱現像感光材料－ 1 と同様にして熱現像感光材料－ 2 を作製した。

このときの乳剤層の各化合物の塗布量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) は以下の通りである。

【 0 2 3 2 】

ベヘン酸銀	5. 2 7
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0. 0 3 6
ポリハロゲン化合物－ 1	0. 1 4
ポリハロゲン化合物－ 2	0. 2 8
フタラジン化合物－ 1	0. 1 8
S B R ラテックス	9. 4 3
還元剤－ 2	0. 7 7
水素結合性化合物－ 1	0. 2 8
現像促進剤－ 1	0. 0 1 9
現像促進剤－ 2	0. 0 1 6
色調調整剤－ 1	0. 0 0 6
メルカプト化合物－ 2	0. 0 0 3
ハロゲン化銀 (A g として)	0. 1 3

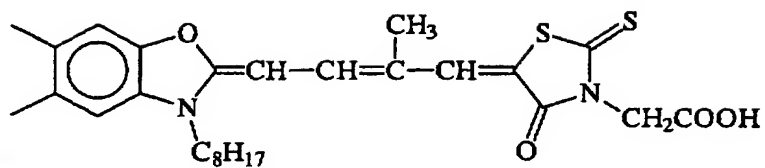
【 0 2 3 3 】

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

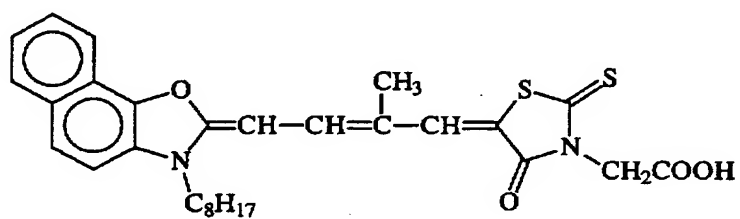
【 0 2 3 4 】

【化 20】

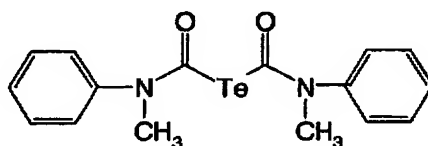
分光増感色素 A



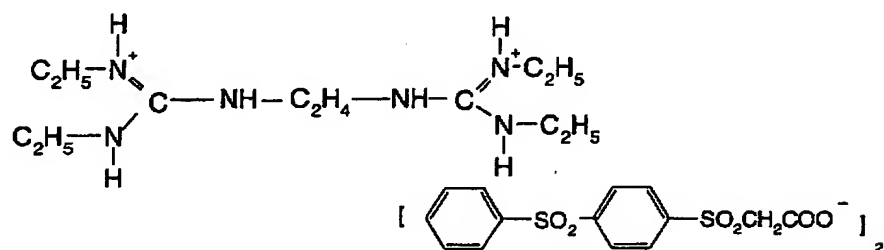
分光増感色素 B



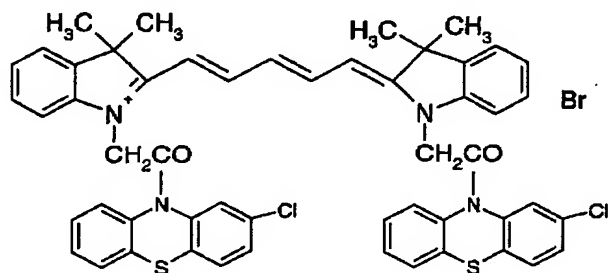
テルル増感剤 C



塩基プレカーサー化合物-1



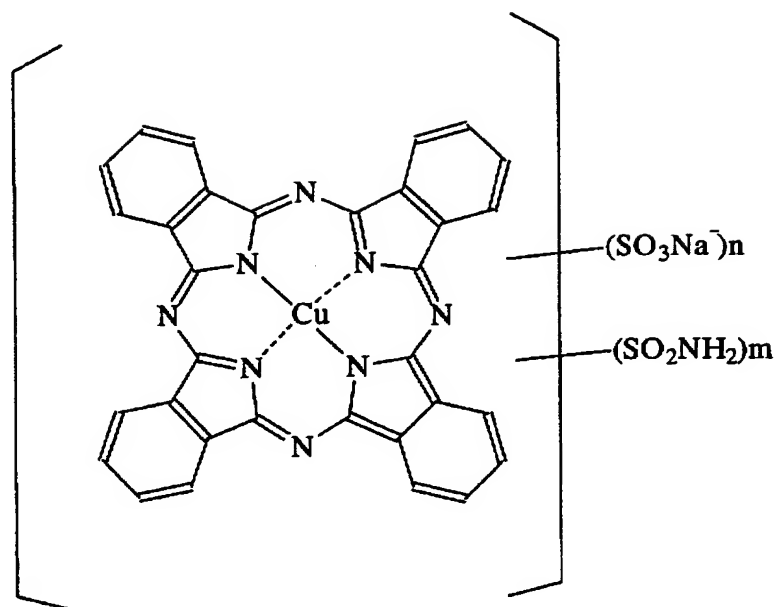
シアニン染料化合物-1



【0235】

【化 2 1】

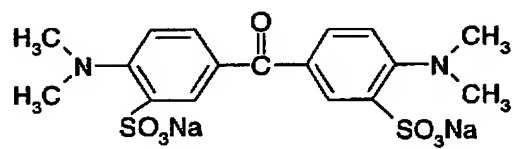
青色染料化合物-1



$$n = 0.5 \sim 2.0$$

$$m = 0.5 \sim 2.5$$

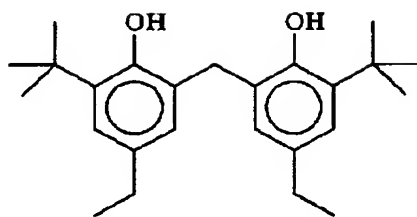
黄色染料化合物-1



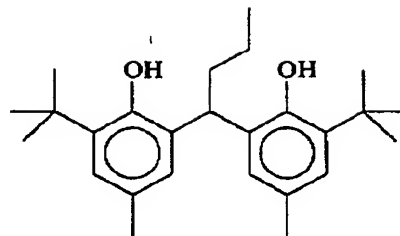
【0 2 3 6】

【化 2 2】

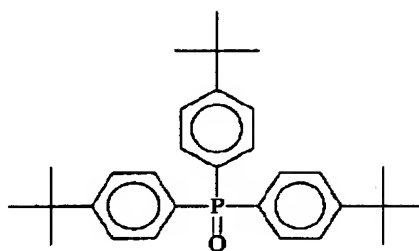
(還元剤-1)



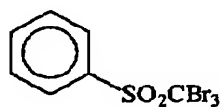
(還元剤-2)



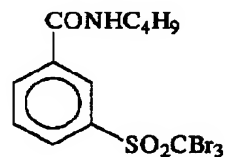
(水素結合性化合物-1)



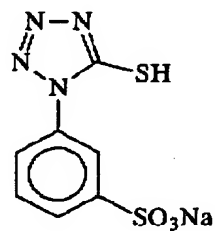
(ポリハロゲン化合物-1)



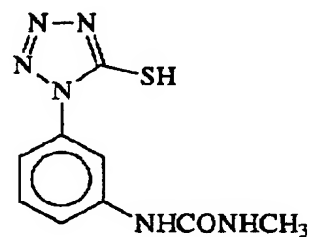
(ポリハロゲン化合物-2)



(メルカプト化合物-1)



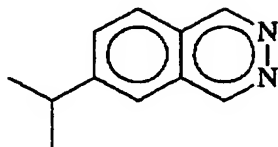
(メルカプト化合物-2)



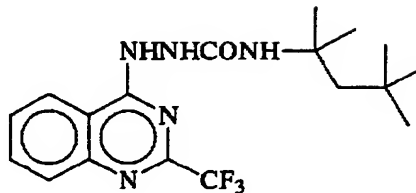
【 0 2 3 7 】

【化 2 3】

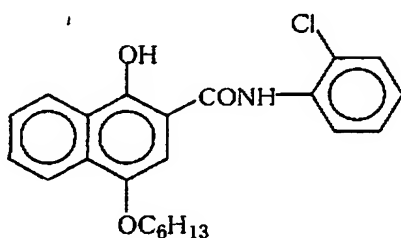
(フタラジン化合物-1)



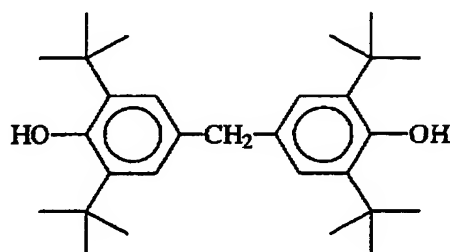
(現像促進剤-1)



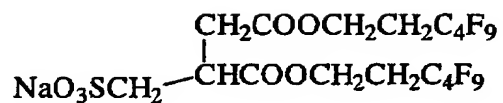
(現像促進剤-2)



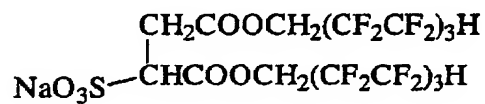
(色調調整剤-1)



(F-1)



(F-2)



【0 2 3 8】

(写真性能の評価)

得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%の環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料)

PET 10μ/PE 12μ/アルミ箔9μ/Ny 15μ/カーボン3%を含むポリエチレン50μ



酸素透過率： $0.02\text{ml/atm} \cdot \text{m}^2 \cdot 25^\circ\text{C} \cdot \text{day}$ 、水分透過率： $0.10\text{g/atm} \cdot \text{m}^2 \cdot 25^\circ\text{C} \cdot \text{day}$

## 【 0 2 3 9 】

試料は富士メディカルドライレーザーイメージャー FM-DP L（最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載）にて露光・熱現像（ $112^\circ\text{C} - 119^\circ\text{C} - 121^\circ\text{C}$ ）に設定した4枚のパネルヒータで熱現像感光材料-1は合計24秒、熱現像感光材料-2は合計14秒）し、得られた画像の評価を濃度計により行った。

上記のように作製した2種の熱現像感光材料を上記に示した方法で熱現像処理を行い、管理データと比較することで熱現像処理機が安定に稼働できていることを確認し、以下に示す実験を実施した。

## 【 0 2 4 0 】

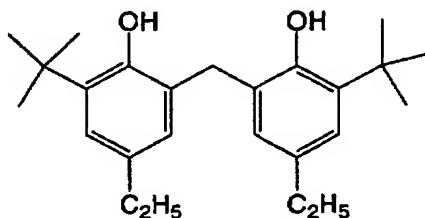
## （実施例1）

上記熱現像感光材料-1に対して、還元剤-1と還元剤-2とを除き、代わりに表1に示した比較還元剤、本発明の一般式（R1）の還元剤および一般式（R2）の還元剤を用いた試料001～020を作製した。代わりに用いた還元剤の添加量は、還元剤-1と還元剤-2の合計のモル数との相対比で表1中に示した。即ち、100%とは還元剤-1と還元剤-2の合計のモル数と等しいモル数を添加したことを意味し、70%とは、その合計モル数の70%相当のモル数を添加したことを意味する。

## 【 0 2 4 1 】

## 比較還元剤

## 【化24】



## 【 0 2 4 2 】

これらの試料に対してFM-DPLレーザーイメージャーを使用して像様露光与え、112℃-119℃-121℃-121℃の4枚の熱現像プレート温度で各6秒、合計24秒を標準条件として熱現像処理を行った。濃度1.5を与える露光量の対数値から相対感度 $\Delta S$  1.5を求めた。

次に、CR肺野写真、MR断層写真の画像出力を行い標準現像条件で処理した実技画像を作製し、シャーカステンで目視により実技画像を評価した。評価は10人の観察者に評価してもらい、9人以上が好ましい色と判定したとき◎、7～8人が好ましい色と判断したとき○、4～6人が好ましい色と判断したとき△、好ましい色と判断した人が3人以下の時×とした。△以下の評価の時は色調がどの方向にずれているか評定した。

#### 【0243】

さらに標準条件に対して、①各プレートの温度を±2℃変更した場合、②現像時間の合計を±2秒変更した場合、③各プレート温度を+1℃現像時間の合計を+1秒変更した場合、④各プレート温度を-1℃現像時間の合計を-1秒変更した場合、⑤各プレート温度を+2℃現像時間の合計を-2秒変更した場合、⑥各プレート温度を-2℃現像時間の合計を+2秒変更した場合について同様に熱現像処理を行った。現像時間は搬送速度を変更することで各プレートの時間が均等に変化するように変更した。各試料において、濃度1.5の点でa\*、b\*値を測定しa\*b\*座標上にプロットした。このうちで最も距離が離れている2点についてその距離 $r = \{ ((\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2) \}$ の平方根を計算しこの値をもとに色調の安定性を評価した。 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ はそれぞれ最も距離が離れた2点のa\*値、b\*値の差を表す。r値が小さいほど現像条件による色調差が小さく好ましい。a\*値、b\*値はCIE1976標準に準拠しFLF5光源に対して計算した。

#### 【0244】

評価結果はr値が0.5未満を◎、0.5以上1.0未満を○、1.0以上2.0未満を△、2.0以上×の4段階で表した。この結果は、目視による官能テストの結果とよく一致していた。

#### 【0245】

【表 1】

試料番号	一般式R1の還元剤		一般式R2の還元剤		相対感度 $\Delta S$	色調 標準現像		色調安定性 最大距離(R) 官能評価		備考
	種	塗布量	種	塗布量		$\Delta$ (紫)	$\Delta$	評価不能	評価不能	
001	比較還元剤	100%	—	—	$\pm 0$	$\Delta$ (紫)	$\Delta$	評価不能	$\Delta$	比較
002	R1-1	100%	—	—	-0.06	x (紫)	評価不能	評価不能		比較
003	R1-3	100%	—	—	-0.08	x (紫)	評価不能	評価不能		比較
004	—	—	R2-1	100%	+0.10	x (黄)	評価不能	評価不能		比較
005	—	—	R2-4	100%	-0.02	O	x	x	x	比較
006	比較還元剤	90%	R2-1	10%	+0.06	$\Delta$ (黄)	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	比較
007	比較還元剤	70%	R2-4	30%	-0.01	$\Delta$ (黄)	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	比較
008	R1-1	90%	R2-1	10%	+0.01	◎	◎	◎	◎	本発明
009	R1-1	70%	R2-2	30%	-0.04	O	O	O	O	本発明
009*	R1-1	70%	R2-2	30%	+0.01	◎	O	O	◎	本発明
010	R1-1	60%	R2-2	40%	-0.03	O	◎	◎	◎	本発明
011	R1-1	50%	R2-2	50%	-0.02	$\Delta$ (黄)	O	O	O	本発明
012	R1-1	70%	R2-4	30%	-0.03	O	O	O	◎	本発明
013	R1-1	70%	R2-9	30%	+0.01	O	O	O	O	本発明
014	R1-1	80%	R2-13	20%	+0.02	O	O	O	O	本発明
015	R1-3	90%	R2-1	10%	+0.00	◎	◎	◎	◎	本発明
016	R1-3	70%	R2-4	30%	-0.01	O	O	O	◎	本発明
017	R1-3	80%	R2-8	20%	+0.02	O	O	O	O	本発明
018	R1-6	70%	R2-3	30%	-0.03	O	O	O	O	本発明
019	R1-13	70%	R2-3	30%	-0.06	O	O	O	O	本発明
020	R1-15	70%	R2-3	30%	-0.04	O	O	O	O	本発明

注) 009\* は009に対して現像促進剤-1を20%増量した。

【0246】

表1より本発明の組み合わせである試料008~020は標準現像時の色調が

優れていると同時に、現像条件による色調の変動が小さく優れた熱現像感光材料であることが分かる。

【 0 2 4 7 】

(実施例 2)

熱現像感光材料-2 に対して、還元剤-2 を除き、代わりに表 2 に示した比較還元剤、本発明の一般式 (R 1) の還元剤および一般式 (R 2) を用いた試料 1 0 1 ~ 1 2 0 を作製した。添加量は、還元剤-2 の添加量との相対比で表 2 に記載した。

これらの試料についても実施例 1 と同様に評価を行った。ただし、レーザーイメージャーは特願 2002-88832 号、および同 2002-91114 号に記載された装置の試作機を使用した。露光部は 5 0 mW 半導体レーザー (6 6 0 n m) を使用し、熱現部は 1 0 7 °C - 1 2 1 °C - 1 2 1 °C に制御したプレート型ヒーターでそれぞれ 4 . 7 秒ずつ合計 1 4 秒の熱現像時間とした。

得られた結果を表 2 に示した。

【 0 2 4 8 】

【表 2】

試料番号	一般式R1の還元剤		一般式R2の還元剤		相対感度 $\Delta S$	色調 標準現像	色調安定性		備考
	種	塗布量	種	塗布量			最大距離(R)	官能評価	
101	比較還元剤	100%	—	—	$\pm 0$	$\Delta$ (紫)	$\Delta$	評価不能	比較
102	R1-1	100%	—	—	-0.05	$\times$ (紫)	評価不能	評価不能	比較
103	R1-3	100%	—	—	-0.07	$\times$ (紫)	評価不能	評価不能	比較
104	—	—	R2-1	100%	+0.08	$\times$ (黄)	評価不能	評価不能	比較
105	—	—	R2-4	100%	-0.01	$\circ$	$\times$	$\times$	比較
106	比較還元剤	85%	R2-1	15%	+0.05	$\Delta$ (黄)	$\Delta$	$\Delta$	比較
107	比較還元剤	60%	R2-4	40%	-0.01	$\Delta$ (黄)	$\Delta$	$\Delta$	比較
108	R1-1	90%	R2-1	10%	+0.01	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
109	R1-1	85%	R2-1	15%	+0.03	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
110	R1-1	80%	R2-1	20%	+0.05	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
111	R1-1	60%	R2-2	40%	-0.03	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
112	R1-1	60%	R2-4	40%	-0.02	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
112*	R1-1	60%	R2-4	40%	+0.02	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
113	R1-1	80%	R2-18	20%	-0.01	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
114	R1-1	70%	R2-18	30%	+0.01	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
115	R1-3	85%	R2-1	15%	+0.02	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
116	R1-3	70%	R2-4	30%	-0.03	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
117	R1-3	80%	R2-18	20%	-0.02	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
118	R1-7	70%	R2-3	30%	-0.03	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
119	R1-14	70%	R2-3	30%	-0.05	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明
120	R1-16	70%	R2-3	30%	-0.03	$\circ$	$\circ$	$\circ$	本発明

注) 112\*は112に対して現像促進剤-1、および現像促進剤-2を10%増量した。

【0249】

表2より本発明の組み合わせである試料108～120は標準現像時の色調が

優れていると同時に、現像条件による色調の変動が小さく優れた熱現像感光材料であることが分かる。

以上の結果から本発明の還元剤の組み合わせにより、仕上がり色調を好ましい色調にコントロールできるだけでなく、現像条件による画像色調の変動が顕著に低減できることが分かる。

【 0 2 5 0 】

【発明の効果】

本発明により、熱現像温度や時間が変動しても常に一定の色調が得られる性能が安定した熱現像感光材料が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、熱現像温度や時間の変動しても色調の変動が少ない熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、熱現像のための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該熱現像のための還元剤として熱現像時に色素を形成しない還元剤の少なくとも1種と色素を形成する還元剤の少なくとも1種を含有し、かつ該色素を形成する還元剤が該色素を形成しない還元剤よりも高活性であることを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 . 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社